

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 284**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 47/24 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2010 E 10730191 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2453739**

54 Título: **Un proceso para preparar una suspensión acuosa de un compuesto pesticida orgánico**

30 Prioridad:

14.07.2009 US 225380 P

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

22.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

FINCH, CHARLES W.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 439 284 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un proceso para preparar una suspensión acuosa de un compuesto pesticida orgánico

La presente invención se relaciona con un proceso para preparar una suspensión acuosa de un compuesto pesticida orgánico, el cual tiene una solubilidad en agua no más que 2 g/l a 20°C y un punto de fusión de no más de 110°C y el cual es capaz de formar al menos una modificación cristalina, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en la forma de partículas esencialmente cristalinas.

Los compuestos pesticidas orgánicos que tienen una solubilidad baja en agua, esto es, una solubilidad en agua a 20°C/1013 mbar de no más de 2 g por litro, se formula frecuentemente como concentrados para suspensión acuosa, también denominados como SC (o en el caso de formulaciones para el tratamiento de semillas como formulación FS, o simplemente, FS). En los SC, y similares en las formulaciones FS, el pesticida está presente en la forma de partículas finamente dispersas que son suspendidas en la fase líquida acuosa, la cual, además de agua, contiene usualmente al menos un surfactante para estabilizar las partículas de pesticida y el cual puede contener adicionalmente aditivos de formulación tales como modificadores de la reología, biocidas, colorantes, desespumantes (agentes antiespumantes) y agentes anticongelantes. Principalmente los SC pueden ser diluidos fácilmente con agua y así proveer una manera fácil de manejar la aplicación del pesticida en el campo. Además, los SC y FS en general contienen solo pequeñas cantidades o incluso ninguna de volátiles orgánicos y por lo tanto son preferidos por razones ambientales.

A pesar de las ventajas antes mencionadas asociadas con el uso de los SC y FS, hay un cierto número de problemas conocidos para las personas experimentadas que algunas veces se encuentran con los SC y FS como resultado de la deposición durante un almacenamiento prolongado o almacenamiento a temperaturas elevadas, la resistencia de las partículas depositadas a la re-suspensión y la formación de material cristalino por almacenamiento. Como consecuencia, las formulaciones pueden ser difíciles de manejar y la bioeficacia puede ser inconsistente.

Cuando se formulan pesticidas orgánicos de bajo punto de fusión como un SC se pueden encontrar dificultades durante la preparación. Los SC y los FS se preparan generalmente suspendiendo de uno o más compuestos pesticidas orgánicos en agua que contiene surfactantes adecuados y opcionalmente aditivos adicionales de formulación y trituración de las partículas de pesticidas suspendidas hasta el tamaño de partícula deseado. Sin embargo, este método requiere principalmente que el compuesto pesticida orgánico esté en estado sólido, preferiblemente en estado cristalino, puesto que el pesticida orgánico puede taponar el aparato de molienda. Para pesticidas de bajo punto de fusión la preparación de material sólido, en particular cristalino, es frecuentemente difícil. Sin embargo, el pesticida puede fundirse durante la trituración debido a la energía mecánica introducida por la trituración causando por lo tanto el taponamiento del aparato de molienda.

Se ha sugerido en múltiples ocasiones preparar concentrados en suspensión acuosa de compuestos orgánicos insolubles en agua de bajo punto de fusión mediante un proceso de fusión-emulsificación. En el proceso de fusión-emulsificación el compuesto orgánico fundido es emulsificado en la fase acuosa aplicando alto índice de corte a la mezcla la cual es luego enfriada. La fusión-emulsificación lleva generalmente a suspensiones o emulsiones acuosas en donde las partículas de ingrediente activo suspendidas/emulsificadas están presentes en la forma de gotas de material fundido súper enfriado.

La EP-A 249075 divulga un proceso para la preparación de una formulación en concentrado en suspensión acuosa del pesticida pendimetalina de bajo punto de fusión, proceso que comprende emulsificar pendimetalina fundida en una solución acuosa que contiene surfactantes y antiespumantes, enfriar la emulsión para solidificar las gotas de pendimetalina y moler la suspensión así obtenida hasta el tamaño de partícula deseado de las partículas de pendimetalina.

La EP-A 145 879 divulga un proceso para la preparación de suspensiones acuosas de compuestos pesticidas, en donde el compuesto pesticida fundido es aforado en un chorro frío de una solución acuosa de aditivos de formulación. Sin embargo, este proceso está limitado a compuestos pesticidas que tienen un punto de fusión significativamente por encima de 70°C.

La EP-A 1060667 divulga un proceso para preparar concentrados para suspensión acuosa de ingredientes activos cristalinos insolubles en agua, en donde una corriente del ingrediente activo fundido es combinado bajo condiciones de alto índice de corte en una cámara de mezcla con una corriente de solvente acuoso, emulsificando por lo tanto el ingrediente activo fundido, en donde el tiempo de residencia en la cámara de mezcla se escoge de tal forma que la emulsión se enfría por debajo del punto de fusión del ingrediente activo y las partículas del ingrediente activo se solidifican antes de salir de la cámara de mezcla. El proceso, sin embargo, está limitado a compuestos pesticidas que cristalizan rápidamente por enfriamiento.

Aunque estos procesos permiten principalmente la preparación de concentrados para suspensión acuosa de compuestos pesticidas insolubles en agua, tienen varias limitaciones o desventajas. Por ejemplo, los concentrados en suspensión obtenidos pueden tener estabilidad limitada, en particular cuando el compuesto pesticida tiene un punto de fusión bajo y/o muestra una tasa de cristalización lenta bajo enfriamiento. Esto es, debido a que las partículas del compuesto pesticida pueden sufrir un crecimiento de partículas no controlado debido a la "maduración de Ostwald", puesto que la solubilidad residual del pesticida en el medio de suspensión acuosa será suficiente para permitir procesos de cristalización tales como la cristalización de material amorfo o cambio de fase de formas alotrópicas si el pesticida es capaz de formar polimorfos. Estos problemas serán pronunciados cuando el concentrado para suspensión se almacena a temperaturas elevadas y/o cambiantes.

10 La piraclostrobina (IUPAC: {2-[1-(4-clorofenil)pirazol-3-iloximetil]fenil}-(metoxi)-carbamato de metilo; CAS-N° 175013-18-0) es un compuesto fungicida de bajo punto de fusión que tiene un punto de fusión por debajo de 68°C. La piraclostrobina es prácticamente insoluble en agua (solubilidad < 2 mg/l a 20°C) (véase, por ejemplo, Herms, S., Seehaus, K., Koehle, H., y Conrath, U. (2002) Pyraclostrobin - "More than just a Fungicide" Phytomedizin 32: 17; C. D. S. Tomlin (Ed.), "The Pesticide Manual", 14 ed. BCPC Publications Hampshire 2006). La piraclostrobina es conocida por existir en cuatro diferentes formas (modificaciones) cristalinas enantiotrópicas diferentes I a IV, siendo la modificación IV la forma más estable termodinámicamente (véase WO 2006/136357). Aunque los concentrados para suspensión acuosa de piraclostrobina han sido descritos en la técnica, son difíciles de preparar por métodos convencionales no solo por el bajo punto de fusión de la piraclostrobina. A parte de eso, la preparación de la piraclostrobina cristalina es normalmente tediosa y consume tiempo y así incrementa los costes para preparar concentrados para suspensión acuosa de piraclostrobina.

25 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proveer un proceso para preparar formulaciones acuosas estables en la forma de concentrados para suspensión acuosa, formulaciones que comprenden al menos un compuesto pesticida orgánico que no tiene o tiene solamente solubilidad limitada en agua y que tiene un bajo punto de fusión. El proceso debería superar las desventajas de la técnica anterior y el proceso debería permitir la preparación de concentrados para suspensión estables de compuestos pesticidas que tienen un bajo punto de fusión y que son capaces de formar material cristalino. El proceso debería ser particularmente adecuado para preparar concentrados para suspensión acuosa estables que contienen piraclostrobina, en particular de la forma IV de la piraclostrobina.

30 Se ha encontrado ahora que estos y otros objetivos son satisfechos mediante un proceso para preparar una suspensión acuosa de un compuesto pesticida orgánico, el cual tiene una solubilidad en agua de no más de 2 g/l a 20°C y un punto de fusión de no más de 110°C y que es capaz de formar al menos una modificación cristalina, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en la forma de partículas esencialmente cristalinas, proceso que comprende las siguientes etapas a) y b):

35 a) proveer una emulsión acuosa del compuesto pesticida orgánico, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en la forma de gotas de una forma amorfa del compuesto pesticida orgánico, y

b) adición de una suspensión acuosa de dicho compuesto pesticida orgánico, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en forma de partículas esencialmente cristalinas, en donde la adición se lleva a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión de la forma cristalina del compuesto pesticida orgánico.

40 La invención está basada en el hallazgo sorprendente de que la adición de pequeñas cantidades de una suspensión acuosa que contiene esencialmente partículas cristalinas de un compuesto pesticida orgánico de bajo punto de fusión y ligeramente soluble o insoluble a una emulsión acuosa de dicho compuesto pesticida a una temperatura por debajo del punto de fusión de dicho compuesto pesticida induce una rápida y completa cristalización de las gotas amorfas del compuesto pesticida contenida en la emulsión acuosa sin llevar a la formación del material grueso, produciendo por lo tanto una suspensión acuosa estable del compuesto pesticida orgánico, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en la forma de partículas esencialmente cristalinas.

50 Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso para preparar una suspensión acuosa de un compuesto pesticida orgánico, el cual tiene una solubilidad limitada en agua, esto es, una solubilidad en agua de no más de 2 g/l a 20°C, y un punto de fusión bajo de generalmente no más de 110°C y el cual es capaz de formar al menos una forma cristalina, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en forma de esencialmente partículas cristalinas, proceso que comprende:

a) proveer una emulsión acuosa del compuesto pesticida orgánico, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en la forma de gotas de una forma amorfa del compuesto pesticida orgánico, y

b) adición de una suspensión acuosa de dicho compuesto pesticida orgánico, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en forma de partículas esencialmente cristalinas,

en donde la adición en la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión de la forma cristalina del compuesto pesticida orgánico.

Este proceso es particularmente adecuado para la preparación de suspensiones acuosas estables de compuestos pesticidas orgánicos que tienen una solubilidad limitada en agua y un bajo punto de fusión y que son capaces de formar al menos una forma cristalina estable.

Aparte de esto, el proceso de la presente invención está asociado con varios beneficios. En particular, el proceso de la presente invención no requiere la preparación de grandes cantidades de material cristalino sólido del compuesto pesticida antes de la formulación y así consume menos tiempo y evita la manipulación del material cristalino sólido, lo cual puede ser particularmente problemático cuando el pesticida tiene un punto de fusión bajo. Además, el proceso de la presente invención no requiere técnicas de trituración tediosas como se requiere normalmente en la preparación de concentrados para suspensiones acuosas.

Estas suspensiones estables, tal como se obtienen en la etapa b) del proceso reivindicado, pueden ser utilizadas como tales como una formulación de concentrado de suspensión acuosa de dicho compuesto pesticida o pueden ser utilizados como material base para formulaciones adicionales, en particular para formulaciones de concentrados en suspensión acuosa, que contienen dicho compuesto pesticida de bajo punto de fusión que tiene un punto de fusión bajo y solubilidad limitada en agua en combinación con uno o más compuestos pesticidas adicionales que tienen solubilidad limitada en agua generalmente no más de 2 g/l a 20°C.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso A proceso para preparar una formulación pesticida acuosa en la forma de un concentrado de suspensión acuosa que contiene al menos un compuesto pesticida orgánico, el cual tiene una solubilidad en agua de no más de 2 g/l a 20°C y un punto de fusión de no más de 110°C y el cual es capaz de formar al menos una modificación cristalina, proceso que comprende la preparación de una suspensión acuosa del compuesto pesticida orgánico, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en la forma de partículas esencialmente cristalinas, mediante un proceso como el que se describe aquí.

"Solubilidad limitada en agua" en términos de la presente invención significa que el compuesto pesticida es insoluble en agua o tiene una solubilidad en agua a 20°C (1013 mbar) de no más de 3 g/l o no más de 2 g/l, en particular no más de 1 g/l, preferiblemente no más de 0,5 g/l, especialmente no más de 0,1 g/l, por ejemplo de 0 a 2 g/l, en particular de 0,01 mg/l a 1 g/l o de 0,02 mg/l a 0,5 g/l, especialmente de 0,05 mg/l a 0,1 g/l. La solubilidad será determinada usualmente en agua desionizada a 20°C.

Un "punto de fusión bajo" en términos de la presente invención significa que el compuesto pesticida tiene un punto de fusión de no más de 110°C, en particular no más de 95°C, preferiblemente no más de 80°C, especialmente no más de 70°C, por ejemplo de 40 a 100°C, en particular de 45 a 90°C, preferiblemente de 50 a 80°C y especialmente de 55 a 70°C.

"Capaz de formar al menos una forma cristalina estable" en términos de la presente invención significa que el compuesto pesticida es capaz de formar material cristalino que funde por encima de 25°C, y material cristalino que preferiblemente tiene un punto de fusión de al menos 40°C, en particular de al menos 45°C, más preferiblemente de al menos 50°C y especialmente de al menos 55°C.

"Esencialmente cristalino" en términos de la presente invención significa que al menos 90% en peso del compuesto pesticida, el cual está presente en la suspensión acuosa está en el estado cristalino y que menos de 10% en peso del compuesto pesticida, el cual está presente en la suspensión acuosa, no es cristalino, esto es, amorfo. El grado de cristalinidad puede ser determinado simplemente por difracción de por rayos X en polvo (XRD en polvo) del compuesto pesticida, por microscopía óptica (debido a la birrefringencia de la fase cristalina), en la mayoría de los casos también por análisis de DSC (DSC = calorimetría diferencial de barrido) y en algunos casos por espectrometría IR.

"Forma amorfa" en términos de la presente invención significa que el compuesto pesticida que está presente en la emulsión acuosa es esencialmente no es cristalino, esto es, contiene menos de 10% en peso, con base en la cantidad total del compuesto pesticida, o no contiene cantidades trazables de material cristalino. Las formas amorfas incluyen formas líquidas, esto es, formas fundidas y súperenfriadas fundidas y formas amorfas sólidas.

El proceso de la presente invención es adecuado para la preparación de suspensiones acuosas estables de cualquier compuesto pesticida orgánico que tenga una solubilidad limitada en agua como se definió anteriormente y un punto de fusión bajo como se dio anteriormente y que son capaces de formar al menos una forma cristalina estable. Ejemplos de tales compuestos pesticidas orgánicos incluyen pero no se limitan a los compuestos dados en la siguiente tabla:

ES 2 439 284 T3

compuesto pesticida	punto de fusión [°C]	Solubilidad en agua ¹⁾ [mg/l]
aldrin	49 - 60	<< 1
alachlor	39,5 - 41,5	242
azinphos-ethyl	74	33
benfluralin	65 - 66,5	<1
bensultap	82 - 83	0,7
benzoximato	73	30
bifenthrin	51 - 66	0,1
binapacril	66 - 67	<< 0,1
bromofos	53 - 54	40
bromopropilato	77	<5
butralin	60 - 61	1
clorfoxim	66,5	2
clorpirifos	42 - 43,5	2
flucloralin	42 - 43,5	<1
fluroxypir	56 - 57	0,9
kresoxim-metilo	97	2
linuron	93 - 94	75
metazaclor	80	450
metconazol	100 - 104,2	1400
monolinuron	92 - 94	735
napropamida	75	73
nitrotal-isopropilo	65	0,4
pendimetalina	54 - 58	0,3
fosmet	72,5	25
picoxistrobina	53 - 75	3,1
pirimicarb	90,5	2700
picolinafen	107 - 108	< 0,1

(continuación)

compuesto pesticida	punto de fusión [°C]	Solubilidad en agua ¹⁾ [mg/l]
piraclostrobina	55 - 64 ²⁾	1,9
teflutrina	44,6	0,02
trifloxistrobina	80	450
1) solubilidad en agua desionizada a 20°C		
2) dependiendo del polimorfo.		

5 El proceso de la presente invención es particularmente adecuado para preparar suspensiones acuosas estables de piraclostrobina. El proceso de la presente invención es especialmente adecuado para preparar suspensiones acuosas estables de la forma IV de piraclostrobina, esto es, la piraclostrobina contenida en la suspensión acuosa así obtenida está esencialmente presente como forma IV (también denominada modificación IV) de piraclostrobina. Así, una realización preferida particular de la invención está dirigida a un proceso, donde el compuesto pesticida contenido en la emulsión de la etapa a) es piraclostrobina y en donde el compuesto pesticida cristalino presente en la suspensión acuosa que es agregada en la etapa b) es esencialmente piraclostrobina cristalina, en particular piraclostrobina está presente esencialmente en su forma cristalina IV.

10 En términos de la presente invención "esencialmente presente como la forma IV (o modificación IV) de piraclostrobina" significa que al menos 90% de la piraclostrobina presente en el concentrado de suspensión acuosa está presente en su forma cristalina IV.

15 La forma IV de la piraclostrobina fue descrita por primera vez en WO 2006/136357 a la cual se hace referencia completa. La forma IV puede ser identificada por su patrón característico de difracción de rayos X, el cual en un difractograma de rayos X en polvo a 25°C, muestra al menos tres, en particular al menos 4 y preferiblemente todas las siguientes reflexiones:

$$d = 6,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

20 $d = 4,78 \pm 0,01 \text{ \AA}$

$$d = 4,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$d = 3,55 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$d = 3,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

25 La piraclostrobina cristalina de la modificación IV tiene típicamente un punto de fusión en el rango de 62 a 64°C. El calor de fusión, esto es, la cantidad de energía requerida para fundir la modificación cristalina IV, es aproximadamente 72 a 80 J/g. Los puntos de fusión y calores de fusión indicados hacen referencia a valores determinados por calorimetría diferencial (Calorimetría Diferencial de Barrido: DSC, material de crisol aluminio, rata de calentamiento 5 K/min).

30 Estudios de cristales individuales de la modificación IV muestran que la estructura cristalina básica es monoclinica y tiene el grupo espacial P2(1)/c. Los datos característicos de la estructura cristalina de la forma IV (Modificación IV) se resumen en la Tabla 1:

Tabla 1: Datos cristalográficos de la modificación IV

Parámetro	Modificación IV
Clase	Monoclínica
Grupo espacial	P2(1)/c
a	998,5(3) pm
b	4780,4(10) pm
c	788,6(2) pm
α	90°
β	105,357(6)°
γ	90°
Volumen	3,6301(16) nm ³
Z	8
Densidad (calculada)	1.419 g/cm ³
R1, wR2	0,0651, 0,1574
a, b, c = longitud de los bordes de la celda unitaria	
α , β , γ = ángulos de la unitaria	
Z = número de moléculas en la celda unitaria	

La preparación de la piraclostrobina cristalina, en particular de la forma IV de la piraclostrobina también ha sido descrita en WO 2006/136357 a la cual se hace referencia completa.

- 5 De acuerdo con el proceso de la presente invención, se provee una emulsión acuosa del compuesto pesticida orgánico en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en la forma de gotas de una forma amorfa de dicho compuesto pesticida orgánico. Amorfo significa que el compuesto pesticida está esencialmente no presente en su estado cristalino, lo cual significa que la cantidad de material cristalino en el compuesto pesticida amorfo es menor de 10% en peso. Un compuesto pesticida amorfo puede estar presente por ejemplo en la forma de un fundido o de un fundido superenfriado o de un sólido amorfo. El tamaño promedio de gota, esto es, el diámetro promedio de volumen de las gotas, está preferiblemente en el rango de 0,5 a 10 μm , en particular en el intervalo de 1 a 5 μm , según se determina por dispersión dinámica de luz.

- 15 El diámetro promedio de partícula tal como se refiere aquí, son diámetros de partícula promedio de volumen $d(0,5)$ o $d(v, 0,5)$, esto es 50% en volumen de las partículas tienen un diámetro que está por encima y 50% en volumen de las partículas tiene un diámetro que está por debajo del valor medio citado. Por lo tanto, los diámetros de partícula promedio también se denominan "diámetros medios de volumen". Tales diámetros de partícula promedio pueden ser determinados por dispersión de luz dinámica (usualmente llevada a cabo sobre suspensiones diluidas que contienen de 0,01 a 1% en peso del ingrediente activo. Una persona experimentada está familiarizada con estos métodos que están descritos por ejemplo en H. Wiese (D. Distler, Ed.), Aqueous Polymer Dispersions (Weissrige Polymerdispersionen), Wiley-VCH 1999, Chapter 4, 2, 1, p. 40ff, y la literatura citada aquí; H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985), p. 399; D. Lilge, D. Horn, Colloid Polim. Sci. 269 (1991), p. 704; y H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991), p. 6429.

La cantidad de compuesto pesticida en la emulsión estará generalmente en el rango de 5 a 60% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso y en particular de 20 a 45% en peso, con base en el peso total de la emulsión.

Además del compuesto pesticida la emulsión comprende una fase acuosa que es la dispersión media para las gotas de compuesto pesticida. Además de agua, la fase acuosa puede contener en general uno o más surfactantes que son adecuados para estabilizar las gotas en la fase acuosa.

5 Surfactantes adecuados incluyen surfactantes aniónicos, surfactantes no iónicos y surfactantes catiónicos o combinaciones de los anteriores. Los surfactantes incluyen surfactantes no poliméricos los cuales también son denominados emulsificantes y surfactantes poliméricos, los cuales pueden ser denominados también como coloides protectores. En contraste con los surfactantes poliméricos, los emulsificantes tendrán generalmente un peso molecular de número promedio M_N de no más de 1000 Dalton mientras que los surfactantes poliméricos tendrán en general un peso molecular de número promedio M_N de más de 1000 Dalton. La naturaleza de los surfactantes no es particularmente crítica, por ejemplo, pueden ser seleccionados de cualquier agente dispersante y agentes humectantes conocidos. Los agentes dispersantes son aquellos surfactantes que primariamente se enlazan a la superficie de las partículas/gotas del ingrediente activo, por ejemplo, por interacción iónica y/o hidrofóbica, y que estabilizan las partículas en la fase líquida. Los agentes humectantes son surfactantes que primariamente hacen disminuir la tensión interfacial entre la fase líquida y la superficie de las partículas sólidas del ingrediente activo (aquí, el compuesto pesticida) que están dispersas o emulsificadas en la fase acuosa, asistiendo por lo tanto en la estabilización de las partículas en la fase acuosa. Los agentes humectantes pueden escogerse por medición física del ángulo de contacto. Los agentes de humectación adecuados particulares tendrán un ángulo de contacto de menos de 90° , en particular menos de 60° (determinado a $24^\circ\text{C}/1013$ mbar para una solución acuosa 1 M del agente humectante de acuerdo con DIN 53914 mediante el método Wilhelmy o de acuerdo con el método de Washburn extendido utilizando un polvo del compuesto pesticida).

En general, las emulsiones acuosas contienen al menos un surfactante en cantidades de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 0,5 a 15% en peso y en particular de 1 a 10% en peso, con base en el peso total de la emulsión. Usualmente, la relación en peso del pesticida al surfactante está en el rango de 2:1 a 50:1, y particularmente de 3:1 a 20:1.

25 Surfactantes adecuados son bien conocidos para la persona experimentada como lo son los procesos para la preparación de los mismos; también estén disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo nombres comerciales mencionados más adelante en cada caso.

Preferiblemente, el surfactante que está contenido en la emulsión acuosa, comprende al menos un surfactante aniónico. En una realización muy preferida de la presente invención, el surfactante comprende adicionalmente al menos un surfactante no iónico. Si la emulsión acuosa contiene una combinación de al menos un surfactante aniónico y al menos un surfactante no iónico, la relación en peso del surfactante aniónico y del surfactante no iónico es preferiblemente de 1:5 a 5:1, en particular de 1:3 a 3:1. Sin embargo, la emulsión también puede comprender solamente uno o más surfactantes no iónicos. Preferiblemente, el surfactante que está contenido en la emulsión acuosa, comprende al menos un surfactante polimérico. En una realización muy preferida de la presente invención, el surfactante comprende adicionalmente al menos un surfactante no polimérico. Si la emulsión acuosa contiene una combinación de al menos un surfactante polimérico y al menos un surfactante no polimérico, la relación en peso del surfactante polimérico y del surfactante no polimérico es preferiblemente de 1:5 a 5:1, en particular de 1:3 a 3:1. Sin embargo, la emulsión también puede comprender solamente uno o más surfactantes no iónicos.

Surfactantes aniónicos incluyen en particular las sales de sodio, potasio, calcio o amonio de

40 - surfactantes aniónicos no poliméricos que tienen grupos SO_3^- o PO_3^{2-} , por ejemplo,:

c.1 alquilsulfatos $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ tales como lauril sulfonato, isotridecilsulfonato;

c.2 alquilsulfatos $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ tales como lauril sulfato, isotridecilsulfato, cetilsulfato, estearilsulfato;

45 c.3 aril- y alquilarilsulfonatos $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ tales como naftilsulfonato, mono-, di- y tri alquilnaftilsulfonatos $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ tales como dibutilnaftilsulfonato, dodecildifeniléter sulfonato, mono-, di- y tri-alkuilfenilsulfonatos $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ tales como cumilsulfonato, octilbencensulfonato, nonilbencensulfonato, dodecilbencensulfonato y tridecilbencensulfonato;

c.4 sulfatos y sulfonatos de ácidos grasos de $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ y ésteres de ácidos grasos de $\text{C}_6\text{-C}_{22}$;

c.5 sulfatos de alcoholes de $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ etoxilados tales como sulfatos de alcohol laurico (poli)etoxilado;

c.6 sulfatos de alquil- $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ -fenoles (poli)etoxilados y sulfatos de di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados;

50 c.7 mono- y diésteres de ácido fosforoso, incluyendo mezclas de los mismos con triésteres y sales de los mismos, en particular los ésteres con alcoholes de $\text{C}_8\text{-C}_{22}$, alcoholes de $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ etoxilados, alquilfenoles $\text{C}_4\text{-C}_{22}$,

alquilfenoles C₄-C₂₂ (poli)etoxilados, di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados; y

c.8 di-alkil ésteres C₄-C₁₆ del ácido sulfosuccínico tales como dioctilsulfosuccinato;

- surfactantes aniónicos poliméricos que tienen un grupo SO₃⁻ o PO₃²⁻, por ejemplo:

5 c.9 condensados de ácido arilsulfónico, tales como ácido naftalenosulfónico y ácido fenolsulfónico, con formaldehído y opcionalmente con urea;

- surfactantes aniónicos no poliméricos que tienen al menos un grupo carboxilato, por ejemplo:

c.10 ácidos grasos tales como estearatos y

c.11 N-acil-C₅-C₂₂-aminoácidos, tales como N-acil-C₆-C₂₂-glutamatos, N-acil-C₆-C₂₂-glicinatos y N-acil-C₆-C₂₂-sarcosinatos;

10 - surfactantes aniónicos poliméricos que tienen grupos carboxilato, por ejemplo:

c.12 copolímeros de injerto o de peine aniónicos que contienen unidades estructurales de óxido de poli-C₂-C₄-alquileo, en particular unidades estructurales PEO de óxido de polietileno, injertadas con un esqueleto polimérico y grupos carboxilato unidos al esqueleto polimérico;

15 c.13 copolímeros aniónicos que contienen, en forma polimerizada, (i) monómeros de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados C₃-C₅, y (ii) monómeros hidrófobos que tienen una solubilidad en agua de no más de 60 g/l a 20°C y 1013 mbar.

Entre surfactantes aniónicos se prefieren los de los grupos c.3, c.6, c.8, c.8, c.9, c.12 y c.13 y mezclas de los mismos.

20 En el grupo de surfactantes c.3 se da preferencia al ácido mono- o di-C₄-C₈-alquil-naftaleno sulfónico y ácido mono- o di-C₄-C₁₆-alquilbencensulfénico y las sales de amonio, las sales de metales alcalinos, tales como la sal de sodio potasio y las sales de metales alcalinotérreos, en particular las sales de calcio de los mismos. Ejemplos particularmente adecuados son Mowvet® EF\N (Akzo Nobel), y similares.

25 En el grupo de surfactantes c.6 se da preferencia a las sales de amonio, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de sulfatos de di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados, en particular los que tienen de 5 a 50, en particular de 10 a 50 o 15 a 50 unidades repetitivas de óxido de etileno. Ejemplos particularmente adecuados de sulfatos de di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados son Soprophor® 4D384 de Rhodia y similares.

En el grupo de surfactantes c.7 se da preferencia a las sales de amonio y las sales de metales alcalinos de fosfatos de di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados, en particular los que tienen de 5 a 50, en particular de 10 a 50 o de 15 a 50 unidades repetitivas de óxido de etileno.

30 En el grupo de surfactantes c.8 se da preferencia a las sales de amonio y las sales de metales alcalinos de sulfosuccinatos de di(alkilo C₆-C₁₂), que es un grupo alkilo de cadena recta o ramificada de 6 a 12 átomos de carbono, por ejemplo n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, 2-hexilo, 2-heptilo, 2-octilo, 2-nonil y 2-etil hexilo. Preferiblemente, se emplea un dioctil sulfosuccinato de metal alcalino, en donde la unidad octilo puede ser lineal o ramificada y en donde el metal alcalino es seleccionado de sodio y potasio. Un ejemplo adecuado
35 particularmente es Aerosol® OTB (Cytex) y similares.

40 En el grupo de surfactantes c.9 el ácido arilsulfónico puede ser por ejemplo ácido fenol sulfónico o ácido naftaleno sulfónico el cual es no sustituido o sustituido por uno o más, por ejemplo 1, 2, 3 o 4 grupos C₁-C₂₀-alquilo. En una realización preferida, el surfactante c.9 es una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo de un producto de reacción (condensado) de ácido naftaleno sulfónico y formaldehído; un ejemplo particularmente adecuado es Morwet® D425 (Akzo Nobel). En otra realización preferida, el surfactante c.9 es una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo de un producto de reacción (condensado) de ácido fenolsulfónico, formaldehído y urea; un ejemplo particularmente adecuado es Wettol® D1 (BASF SE).

Los copolímeros de injerto o peine preferidos del grupo c.12 contienen preferiblemente, en forma polimerizada,

45 (i) al menos un monómero de ácido carboxílico C₃-C₅ monoetilénicamente insaturado, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maléico,

- (ii) al menos un monómero que tiene un grupo de óxido oligo- o poli- de óxido de C₂-C₄-alquileo, en particular un grupo oligo o polióxido de etileno el cual está enlazado a través de enlaces éster o enlaces éter a un doble enlace insaturado etilénicamente polimerizable, en particular un éster de un oligo- o poli-óxido C₂-C₄-alquileo, especialmente un éster de un oligo o poli-óxido de etileno con un monómero de ácido carboxílico C₃-C₅ monoetilénicamente insaturado, tal como ácido acrílico o metacrílico, o un éster de un oligo- o poli-óxido de C₂-C₄-alquileo-C₁-C₄-alquiléter, especialmente un éster de un oligo o poli-óxido de etileno mono-C₁-C₄-alquiléter con un monómero de ácido carboxílico C₃-C₅ monoetilénicamente insaturado, tal como ácido acrílico o metacrílico,
- (iii) opcionalmente monómeros hidrófobos que tienen una solubilidad en agua de no más de 60 g/l a 20°C y 1013 mbar, por ejemplo C₁-C₁₀ alquilésteres de monómeros de ácido carboxílico C₃-C₅ monoetilénicamente insaturado, en particular C₁-C₁₀ alquilésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico (C₁-C₁₀ alquilacrilatos y C₁-C₁₀ alquilmetacrilatos), por ejemplo metilacrilato, etilacrilato, n-propilacrilato, isopropilacrilato, n-butilacrilato, isobutilacrilato, ter-butilacrilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-propilmetacrilato, isopropilmetacrilato, n-butilmetacrilato, isobutilmetacrilato, ter-butilmetacrilato, monómeros vinilaromáticos tales como estireno y monoolefinas C₂-C₁₂ tales como eteno, propeno, 1-buteno, isobuteno, hexeno, 2-etilhexeno, diisobuteno (mezcla de dímeros de isobuteno), tripropeno, tetrapropeno, triisobuteno etc. En una realización preferida los surfactantes c.12, el polímero de injerto o peine contiene o consiste de, en forma polimerizada, ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de monometiléter de óxido de polietileno con ácido metacrílico, tal como en el copolímero que tiene CAS-Nº 1000934-04-1 el cual está disponible comercialmente como Tersperse® 2500 o en el copolímero que tiene CAS-Nº 119724-54-8 el cual está disponible comercialmente como Atlox® 4913.
- El peso molecular promedio de los copolímeros de injerto o peine del grupo c.12 se encuentran preferiblemente en el intervalo de 5000 a 800000 g/mol, en particular de 7500 a 600000 g/mol, especialmente de 10000 a 400000 g/mol. Los copolímeros de injerto o peine del grupo c.12 preferiblemente no presentan enlaces cruzados.
- Los surfactantes poliméricos preferidos del grupo c.13 son aquellos que contienen en forma polimerizada (i) al menos un monómero de ácido carboxílico C₃-C₅ monoetilénicamente insaturado, y (ii) al menos un monómero hidrofóbico tal como se definió antes. Los monómeros de ácido carboxílico C₃-C₅ monoetilénicamente insaturados adecuados y los monómeros hidrofóbicos adecuados son aquellos mencionados en el grupo c.12. Los monómeros de ácido carboxílico C₃-C₅ monoetilénicamente insaturado preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maléico. Los monómeros hidrófobos preferidos se seleccionan de monómeros vinilaromáticos tales como monómeros de estireno y monoolefinas C₂-C₁₂. Preferiblemente, el surfactante polimérico c.13 contiene, en forma polimerizada. (i) al menos un monómero de ácido carboxílico C₃-C₅ monoetilénicamente insaturado en particular ácido acrílico o ácido metacrílico, y (ii) al menos un monómero hidrófobo seleccionado de monómeros de estireno y monoolefinas C₂-C₁₂. La relación de peso de monómero ácido respecto de monómero hidrófobo se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10:1 a 1:3; preferiblemente de 5:1 a 1:2. Un ejemplo particularmente adecuado de surfactante c.13 es Atlox® Metasperse 500L (Uniqema), y similares.
- Los surfactantes no iónicos incluyen en particular:
- c.14 polietilenglicol- C₁-C₂₂- alquiléteres, polietilenglicol/ polipropilenglicol- C₁-C₂₂- alquiléteres, en particular polietoxilados y poli- etoxilados- co- propoxilatos de alcanoles C₈-C₂₀- lineales o ramificados, más preferiblemente polietoxilado C₈-C₂₂- alcoholes grasos y polietoxilado C₈-C₂₂- oxoalcoholes, tales como polietoxilado lauril alcohol, polietoxilado isotridecanol, polietoxilado cetyl alcohol, polietoxilado estearil alcohol, poli- etoxilados- co- propoxilatos de laurilalcohol, poli- etoxilados- co- propoxilatos de cetilalcohol, poli- etoxilados- copropoxilatos de isotridecinalcohol, poli- etoxilados- co- propoxilatos de estearilalcohol, ésteres de los mismos, tales como acetatos;
- c.15 poliethylenglicol ariléteres y polietilenglicol/ polipropilenglicol ariléteres, en particular polietoxilados y poli- etoxilados- co- propoxilatos de mono- or di- C₁-C₁₆- alquilfenoles, tales como polietoxilados y poli- etoxilados- co- propoxilatos de nonilfenol, decilfenol, isodecilfenol, dodecilfenol or isotridecilfenol, ésteres de los mismos, tales como acetatos;
- c.16 C₆-C₂₂- alquilglucósidos y C₆-C₂₂- alquil poliglucósidos;□
- c.17 ésteres parciales de polioles con C₆-C₂₂- ácidos alcanicos, en particular mono- y diésteres de glicerina y mono-, di- y triésteres de sorbitan, tales como glicerina monoestearato, sorbitanmonooleato, sorbitantriestearato;□
- c.18 polietoxilados de C₆-C₂₂- alquilglucósidos y polietoxilados de C₆-C₂₂- alquil poliglucósidos;□
- c.19 polietoxilados y poli- etoxilados- co- propoxilatos de C₆-C₂₂- fatty amines;□
- c.20 polietoxilados y poli- etoxilados- co- propoxilatos de C₆-C₂₂- ácidos grasos y polietoxilados y poli- etoxilados- co- propoxilatos de oC₆-C₂₂- ácidos grasos;□

- c.21 polietoxilados de ésteres parciales de polioles con ácidos alcanóicos C₆-C₂₂, en particular polietoxilados de mono y diésteres de glicerina y polietoxilados de mono-, di- y triésteres de sorbitano, tales como polietoxilados de monoestearato de glicerina, polietoxilados de monooleato de sorbitano, polietoxilados de monoestearato de sorbitano y polietoxilados de triestearato de sorbitano;□
- 5 c.22 polietoxilados de aceites vegetales o grasas animales tales como etoxilados de aceite de maíz, etoxilados de aceite de castor, etoxilado de aceite de cebo;□
- c.23 polietoxilados de aminas grasas, amidas grasas o dietanil aminas de ácidos grasos;
- c.24 polietoxilados y polietoxilados-co-polipropoxilatos de mono, di y triesterilfenoles; y los ésteres de los mismos, por ejemplo los acetatos; y□
- 10 c.25 copolímeros de bloque no iónicos que comprenden al menos la unidad estructural poli (óxido de etileno) PEO y al menos una unidad estructural poliéter PAO derivado de óxidos de alquileo C₃-C₁₀ y/o óxido de estireno, en particular copolímero de bloque de polioxietileno de un polioxipropileno.□
- c.26 copolímeros de injerto no iónicos que contienen unidad estructural de óxido de polietileno PEO injertada sobre un esqueleto polimérico hidrofílico no iónico.
- 15 Los términos polietilenglicol, polietoxilados y polietoxilado se refieren a radicales poliéter derivados del óxido de etileno. Por ejemplo, el término poli-etoxilato-co-propoxilato se refiere a un radical poliéter derivado de una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Así los polietoxilados tienen unidades repetitivas de la fórmula [CH₂CH₂O] mientras que el poli-etoxilado-co-propoxilato tiene unidades repetitivas de las fórmulas [CH₂CH₂O] y [CH (CH₃) CH₂O]. Los surfactantes c.14, c.15 y c.18 a c.24 pueden pertenecer al grupo de surfactantes no poliméricos o al
- 20 grupo de surfactantes poliméricos, dependiendo del número de unidades repetitivas de óxido de alquileo. En los surfactantes de estos grupos, el número de tales unidades repetidas variaran generalmente de 2 a 200, en particular de 3 a 100, especialmente de 3 a 50. Los surfactantes de los grupos c.17 y c.18 pertenecen a los surfactantes no poliméricos mientras que los surfactantes de los grupos c.25 y c.26 son usualmente surfactantes poliméricos.
- 25 Entre los surfactantes no iónicos se prefieren aquellos de los grupos c.14, c.15, c.24, c.25 y c.26 y mezclas de los mismos.
- En el grupo de surfactantes c.14 se da preferencia a polietoxilatos y poli(etoxilato-co-propoxilatos) de alcanoles C₈-C₂₂ lineales. De la misma forma se prefieren poli(etoxilato-co-propoxilatos) de alcanoles C₁-C₁₀, dando preferencia particular al butanol. Entre los surfactantes c.14 se prefieren aquellos que tienen un peso molecular con promedio de número M_N de no más de 5000 Dalton.
- 30 En el grupo de surfactantes c.15 se da preferencia a polietoxilados y poli(etoxilado-co-propoxilatos) de mono C₈-C₂₂ alcanoles. De la misma forma se prefieren poli(etoxilado-co-propoxilatos) de alcanoles C₁-C₁₀, dándose preferencia particular al butanol. Entre los surfactantes c.15 se prefieren aquellos que tengan un peso molecular con número promedio M_N de no más de 5000 Dalton. Se da preferencia particular a poli(etoxilado-co-propoxilatos) de alcanoles C₁-C₁₀ que tienen un peso molecular con número promedio M_N de 500 a 5000 Dalton. Ejemplos particularmente
- 35 adecuados incluyen Atlox® G 5000 (Akzo Nobel), Tergitol®XD y similares.
- En los surfactantes del grupo c.24 un radical fenoxi porta 1, 2 o 3 unidades estructurales estirilo y una unidad estructural de óxido de polietileno PEO o una unidad estructural poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) PEO/PPO. La unidad estructural PEO comprende típicamente de 5 a 50 grupos de óxido de etileno. Surfactantes preferidos c.24 pueden ser representados por la fórmula (C₂H₄O)_n•C₃₀H₃₀O, en donde n es un entero que va de 5 a 50 y C₃₀H₃₀O representa un grupo tri(estiril) fenol. Un ejemplo particularmente adecuado es Soprophor® BSU (Rhodia).
- 40 Los copolímeros de bloque no iónicos de la clase surfactantes c.25 comprenden al menos una unidad estructural (polióxido de etileno) PEO y al menos una unidad estructural hidrófoba poliéter PAO, la cual generalmente es derivada de uno o más óxidos de alquileo C₃-C₁₀. La unidad estructural PAO comprende usualmente al menos 3, preferiblemente al menos 5, en particular 10 a 100 unidades repetitivas (número promedio) las cuales son derivadas de uno o más óxidos de alquileo C₃-C₁₀, tales como óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno cis- o trans- u óxido de isobutileno, óxido de 1,2-penteno, óxido de 1,2-hexeno, óxido de 1,2-deceno y óxido de estireno, entre los cuales se prefiere a los óxidos de alquileo C₃-C₄. Preferiblemente, las unidades estructurales PAO comprenden al menos 50% en peso, y más preferiblemente al menos 80% en peso de unidades repetitivas derivadas de óxido de propileno. Las unidades estructurales PEO comprenden usualmente al menos 3, preferiblemente al menos 5, y más preferiblemente al menos 10 unidades repetitivas derivadas de óxido de etileno (número promedio). La relación en peso de las unidades estructurales PEO y unidades estructurales PAO
- 45
- 50

(PEO:PAO) varía usualmente de 1:10 a 10:1, preferiblemente de 1:10 a 2:1, más preferiblemente de 2:8 a 7:3 y en particular de 3:7 a 6:4. Se prefieren aquellos surfactantes c.25 que tienen un peso molecular con número promedio M_N que varía desde más de 1200 a 100000 Dalton, preferiblemente de 2000 a 60000 Dalton, más preferiblemente de 2500 a 50000 Dalton y en particular de 3000 a 20000 Dalton. En general las unidades estructurales PEO y las unidades estructurales PAO constituyen al menos 80% en peso, y preferiblemente al menos 90% en peso, por ejemplo de 90 a 99,5% en peso, de los surfactantes c.25 de copolímeros en bloque no iónicos. Los surfactantes c.25 adecuados se describen en WO2006/002984, en particular los que tienen las fórmulas P1 a P5 dadas allí.

Los surfactantes de copolímeros de bloque no iónicos del grupo c.25 descritos aquí están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Pluronic®, tales como Pluronic® P 65, P84, P 103, P 105, P 123, Pluronic PE 3500, PE 4300, PE 4400, PE 6200, PE 6400, PE 6800, PE 9200, PE 9400, PE 10300, PE 10400, PE 10500 y Pluronic® L 31, L 43, L 62, L 62 LF, L 64, L 81, L 92 y L 121 (BASF SE); Pluraflor® tales como Pluraflor® L 860, L1030 y L 1060 (BASF SE); Tetronic®, tales como Tetronic® 704, 709, 1104, 1304, 702, 1102, 1302, 701, 901, 1101, 1301 (BASF SE); Agrilan® AEC 167 y Agrilan® AEC 178 (Akcros Chemicals); Antarox® B/848 (Rhodia); Berol® 370 y Beril® 374 (Akzo Nobel Surface Chemistry); Dowfax® 50 C15, 63 N10, 63 N30, 64 N40 y 81 N10 (Dow Europe); Genapol® PF (Clariant); Monofan®, tales como Monolan® PB, Monolan® PC, Monolan® PK (Akcros Chemicals); Panox® PE (Pan Asian Chemical Corporation); Symperonic®, tales como Symperonic® PE/L, Symperonic® PE/F, Symperonic® PE/P, Symperonic® PE/T (ICI Surfactants); Tergitol® XD, Tergitol® XH y Tergitol® XJ (Union Carbide); Triton® CF- 32 (Union Carbide); Teric PE Series (Huntsman); y Witconol®, tales como Witconol® APEB, Witconol® NS 500 K (Akzo Nobel Surface Chemistry) y similares. Entre estas, se prefieren los copolímeros de bloque Pluronic® y Pluraflor®, siendo particularmente ejemplos adecuados Pluronic® P105 y Pluraflor® 1060 y similares. Se da preferencia particular también al mono-alquileteros C_1 - C_{10} de polímeros de bloque de óxido de polietileno-óxido de polipropileno que tiene un peso molecular con número promedio M_N de 1000 a 10000 Dalton. Ejemplos particularmente adecuados incluyen Atlox® G 5000 (Uniqema), Tergitol®XD y similares.

Copolímeros de injerto preferidos del grupo c.26 contienen, en forma polimerizada, (i) ésteres metílicos o alquil C_2 - C_3 ésteres de monómeros de ácidos carboxílicos C_3 - C_5 monoetilénicamente insaturados, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxietilo y (ii) grupos de óxido de polietileno los cuales están enlazados a través de uniones éster o uniones éter al esqueleto polimérico. En una realización preferida, el esqueleto del surfactantes c.26 contiene, en forma polimerizada, metacrilato de metilo y ésteres de óxido de polietileno de ácido metacrílico.

En una realización preferida de la presente invención, la emulsión comprende al menos un surfactante polimérico que tiene al menos un grupo poliéter, en particular un surfactante polimérico no iónico que tiene al menos un grupo poliéter, en particular al menos un grupo poli- C_2 - C_4 -alquilenéter, o un surfactante polimérico aniónico que contiene al menos un grupo poliéter, en particular al menos un grupo poli- C_2 - C_4 -alquilenéter o mezclas de los mismos. Surfactantes poliméricos preferidos que tienen al menos un grupo poliéter, en particular al menos un grupo poli- C_2 - C_4 -alquilenéter son seleccionados del surfactante polimérico de los grupos c.12, c.24 y c.25 y mezclas de los mismos.

En una realización preferida de la presente invención, la emulsión comprende al menos un surfactante polimérico no iónico que tiene al menos un grupo poliéter, en particular al menos un grupo poli- C_2 - C_4 -alquilenéter, en particular un surfactante polimérico no iónico de los grupos c.24 o c.25.

En una realización similar preferida de la presente invención, la emulsión comprende al menos un surfactante polimérico aniónico que tiene cadenas laterales poliéter, en particular un surfactante polimérico aniónico que es un polímero que tiene un esqueleto de carbonos que porta grupos carboxilato y cadenas laterales poliéter, especialmente un surfactante polimérico aniónico del grupo c.12, en particular un polímero de injerto o peine que contiene o consiste de, en forma polimerizada, ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de óxido de polietileno monometiléter con ácido metacrílico, tal como el copolímero que tiene CAS-Nº 1000934-04-1 es cual está comercialmente disponible como Tersperse® 2500 (Huntsman) o el copolímero que tiene CAS-Nº 119724-54-8 es cual está comercialmente disponible como Atlox® 4913 (Uniqema).

En una realización particular preferida de la presente invención, la emulsión comprende al menos un surfactante polimérico no iónico que tenga al menos un grupo poliéter, en particular un surfactante polimérico no iónico de los grupos c.24 o c.25 y al menos un surfactante adicional, seleccionado de surfactantes no iónicos no poliméricos, surfactantes no poliméricos aniónicos y surfactante polimérico aniónicos. Preferiblemente, el surfactante adicional se selecciona de los grupos c.6, c.7, c.8, c.9, c.12, c.14 y c.15. En una realización particular preferida de la invención, la emulsión comprende al menos un surfactante polimérico no iónico, en particular un surfactante polimérico no iónico de los grupos c.24 o c.25 y al menos un surfactante adicional, seleccionado de surfactante polimérico aniónicos, en particular del grupo c.12. En otra realización preferida particular de la invención, la emulsión comprende al menos un surfactante polimérico no iónico, en particular un surfactante polimérico no iónico de los grupos c.24 o c.25 y al menos un surfactante adicional, seleccionado de surfactantes no poliméricos aniónicos, en particular del grupo c.6, c.7 o c.9.

La emulsión, la cual se provee en la etapa a) del proceso de acuerdo con la presente invención, puede ser preparada por cualquier proceso convencional para la preparación de emulsiones acuosas de compuestos pesticidas.

5 Preferiblemente, la emulsión se provee en una primera etapa a1) a una temperatura, en donde el compuesto pesticida orgánico permanece en la forma de gotas fundidas, esto es, en la forma de gotas en donde el compuesto pesticida está presente en el estado fundido.

10 La temperatura, donde el compuesto pesticida orgánico en la forma de gotas fundidas, está en general por encima del punto de fusión del compuesto pesticida - el punto de fusión más bajo, si el compuesto pesticida es capaz de existir como diferentes polimorfos que tienen diferentes puntos de fusión- pero también puede estar por debajo de su punto de fusión, sin embargo preferiblemente no menos de 20 K, en particular no menos de 10 K por debajo del punto de fusión (más bajo) con el fin de evitar solidificación/cristalización no controladas. Una temperatura ligeramente por debajo del punto de fusión generalmente será tolerada porque la cristalización será lenta en ausencia de semillas y el compuesto pesticida fundido puede mostrar una depresión en el punto de fusión cuando se emulsifica en presencia de surfactantes. Preferiblemente la temperatura de la emulsión, cuando el compuesto pesticida orgánico permanece en la forma de gotas fundidas, está en el rango de -20 K a +50 K, en particular de -10 K a +40 K, con respecto al punto de fusión (más bajo) del compuesto pesticida. En el caso de la piraclostrobina la temperatura, cuando las gotas emulsificadas de piraclostrobina permanecen en el estado fundido, estará generalmente en el rango de 45 a 90°C, en particular de 50 a 80°C.

20 Así, en una segunda etapa a2), la emulsión se enfría a una temperatura, la cual está significativamente por debajo del punto de fusión (más bajo) de la forma cristalina del compuesto pesticida. Esta temperatura estará generalmente al menos 5 K o al menos 10 K por debajo del punto de fusión (más bajo) del compuesto pesticida, preferiblemente al menos 15 K por debajo de su punto de fusión (más bajo) en particular al menos 20 K, por ejemplo de 10 a 60 K, preferiblemente de 15 a 50 K, especialmente de 20 a 40 K por debajo del punto de fusión (más bajo) del compuesto pesticida. En el caso de la piraclostrobina la emulsión es enfriada preferiblemente a una temperatura en el rango de 5 a 50°C, preferiblemente en el rango de 10 a 45°C, en particular en el rango de 15 a 40 o de 15 a 35°C.

30 Preferiblemente, la emulsión del compuesto pesticida se prepara emulsificando el compuesto pesticida fundido en agua la cual puede contener uno o más surfactantes. Preferiblemente, el agua contiene uno o más de los surfactantes antes mencionados en las concentraciones antes mencionadas. Como se mencionó anteriormente, la temperatura, cuando el compuesto pesticida fundido es emulsificado en agua se escoge de tal manera que el compuesto pesticida orgánico emulsificado permanece en la forma de gotas fundidas. Así, el agua puede ser precalentada hasta la temperatura deseada o el fundido es calentado a una temperatura que al mezclar alcanza la temperatura deseada. Desde luego, también es posible suspender el compuesto pesticida sólido en agua, la cual puede contener al menos uno o más surfactantes y opcionalmente aditivos de formulación adicionales, y calentar la suspensión a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de dicho compuesto pesticida.

35 Cuando se emulsifica el fundido, las gotas de pesticida se trituran usualmente para alcanzar el tamaño de gota deseado. El tamaño de gota promedio, esto es, el diámetro promedio de volumen de las gotas, está preferiblemente en el rango de 0,5 a 10 μm , en particular en el rango de 1 a 5 μm , según se determina por dispersión dinámica de luz.

40 La trituration se logra preferiblemente aplicando corte durante la emulsificación del fundido. Dispositivos adecuados para aplicar corte incluyen cualquier dispositivos para molienda en húmedo (véase, por ejemplo H. Mollet et al., "Formulation Technology" Wiley-VCH 2001, pp. 136 - 144). Ejemplos incluyen mezcladores de alto índice de corte, tales como un dispositivo Ultra-Turrax y unidades de disolución, mezcladores estáticos, por ejemplo sistemas que tienen boquillas de mezclado, molinos de bolas, molinos vibratorios, molinos con agitador de bolas, centrífugas emulsificantes, molinos coloidales, molinos de cono, molinos de circulación (molinos de bolas con agitador con un sistema de trituration con pasadores), molinos de disco, molinos de cámara anular, molinos de cono doble, dispensadores u homogeneizadores dentados y otros homogeneizadores. El corte también puede ser aplicado por mezcla con turbulencia, inyectando un fluido en otro, oscilaciones y cavitación en la mezcla (por ejemplo usando ultrasonido). La trituration se lleva a cabo a una temperatura en donde el compuesto pesticida orgánico permanece en la forma de gotas fundidas. Preferiblemente la trituration se lleva a cabo a una temperatura en el rango de -20 K a +50 K, en particular de -10 K a +40 K, con respecto al punto de fusión (más bajo) del compuesto pesticida. En el caso de la piraclostrobina la trituration se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 45 a 90°C, en particular de 50 a 80°C.

55 A la emulsión acuosa así obtenida, se agrega una suspensión acuosa del compuesto pesticida. La adición se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura al menos 5 K, frecuentemente de al menos 10 K, preferiblemente en al menos 15 K, en particular al menos 20 K, por debajo del punto de fusión (más bajo) del compuesto pesticida, por ejemplo de 10 a 60 K, preferiblemente de 15 a 50 K, especialmente de 20 a 40 K por debajo del punto de fusión (más bajo) del compuesto pesticida. En el caso de la piraclostrobina la adición se lleva a cabo preferiblemente a una

temperatura en el rango de 5 a 50°C, preferiblemente en el rango de 10 a 45°C, en particular en el rango de 15 a 40 o de 15 a 35°C.

5 La cantidad de suspensión, la cual se agrega a la emulsión acuosa del compuesto pesticida, se escoge preferiblemente de tal forma que la cantidad del compuesto pesticida orgánico contenida en la suspensión acuosa va de 0,01 a 0,3 partes en peso, en particular de 0,05 a 0,2 partes en peso, por 1 parte en peso del compuesto
10 pesticida contenido en la emulsión acuosa. La adición se ejecuta preferiblemente mezclando la emulsión acuosa con la suspensión acuosa. La mezcla se lleva a cabo generalmente utilizando un dispositivo de mezcla adecuado. El tipo de dispositivo de mezcla es de importancia menor, puesto que la cristalización ocurre rápidamente. Dispositivos de mezcla adecuados incluyen recipientes estándar que contienen uno o más agitadores. También es posible llevar a
15 cabo la adición/mezcla en uno de los dispositivos de trituración antes mencionados los cuales han sido mencionados con relación con la emulsificación. Puede ser favorable, aunque no necesario, continuar la trituración después de la adición de la suspensión acuosa a la emulsión hasta que se alcance el tamaño de partícula deseado. Sin embargo, en el proceso de la presente invención, la rata de cristalización generalmente será muy rápida generalmente se completará en segundos o minutos. Así, en general no se requiere trituración adicional después de la adición de la suspensión acuosa a la emulsión.

20 En una suspensión acuosa, la cual es agregada a la emulsión acuosa del compuesto pesticida, el compuesto pesticida está presente en forma esencialmente cristalina, en una realización preferida de la invención, el compuesto pesticida contenido en la emulsión acuosa es piraclostrobina y el pesticida contenido en la suspensión acuosa es un polimorfo cristalino de la piraclostrobina, en particular una forma cristalina que es esencialmente al menos 90% en peso, con base en la cantidad de piraclostrobina presente en la suspensión, modificación IV tal como se describió más arriba o en WO 2006/136357.

La concentración del compuesto pesticida orgánico en la suspensión acuosa que se agrega a la emulsión va generalmente de 1 a 60% en peso, en particular de 5 a 50% en peso, especialmente de 10 a 40% en peso.

25 Se ha encontrado que es favorable cuando el tamaño de partícula promedio en volumen del compuesto pesticida cristalino presente en la suspensión acuosa que se agrega a la emulsión en la etapa b), esto es, el diámetro promedio de volumen de las partículas del compuesto pesticida cristalino en la suspensión acuosa que se agrega a la emulsión, es de 0,2 a 10 µm, en particular de 0,5 a 8 µm y especialmente de 1 a 5 µm.

30 La suspensión acuosa, la cual se agrega a la emulsión acuosa del compuesto pesticida, puede contener uno o más surfactantes y puede contener adicionalmente aditivos de formulación adicionales. Los surfactantes, los cuales están contenidos en la suspensión acuosa, pueden ser idénticos a o diferentes de los surfactantes contenidos en la emulsión acuosa. Preferiblemente, los surfactantes que están contenidos en las suspensiones son similares a aquellos que están contenidos en las emulsiones. Los surfactantes y combinaciones surfactantes preferidos son aquellos los cuales se mencionaron como surfactante y combinaciones de surfactantes preferidos en relación con la emulsiones acuosas. La concentración de surfactante en la suspensión acuosa está generalmente en el rango de
35 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 0,5 a 15% en peso y en particular de 1 a 10% en peso, con base en el peso total de la suspensión acuosa. Usualmente, la relación en peso del pesticida al surfactante está en el rango de 2:1 a 50:1, y particularmente de 3:1 a 20:1.

40 El compuesto pesticida cristalino contenido en la suspensión acuosa, el cual se agrega a la emulsión acuosa del compuesto pesticida, es desde luego el mismo que el compuesto pesticida contenido en la emulsión acuosa. Sin embargo, la suspensión acuosa puede contener adicionalmente uno o más compuestos pesticidas adicionales. Estos compuestos pesticidas adicionales pueden ser solubles en agua o de solubilidad limitada en el agua como se describe más adelante. Preferiblemente, el compuesto pesticida cristalino contenido en la suspensión, el cual es el mismo que el compuesto pesticida contenido en la emulsión, asciende a al menos 20% en peso, en particular al menos 40% en peso, de la cantidad total del compuesto pesticida contenida en la suspensión.

45 En una realización preferida de la invención, el compuesto pesticida contenido en la emulsión acuosa es piraclostrobina y el pesticida contenido en la suspensión acuosa que es agregada a la emulsión es un polimorfo cristalino de piraclostrobina, en particular una forma cristalina que es esencialmente, esto es, al menos 90% en peso, con base en la cantidad de piraclostrobina presente en la suspensión, la modificación IV como se describió anteriormente o en WO 2006/136357.

50 La suspensión acuosa que se va a agregar a la emulsión acuosa del compuesto pesticida puede prepararse por procedimientos estándar para la preparación de suspensiones acuosas de compuestos pesticidas orgánicos. En general, la suspensión acuosa se preparará suspendiendo el compuesto pesticida sólido el cual es esencialmente cristalino, en agua la cual contiene uno o más surfactantes para estabilizar las partículas del compuesto pesticida seguido por trituración del compuesto pesticida suspendido hasta el tamaño de partícula deseado. La trituración
55 puede llevarse a cabo de manera similar al procedimiento descrito para la trituración de las gotas de emulsión.

- Es un beneficio particular del proceso de acuerdo con la presente invención que una preparación separada de la suspensión acuosa que se va a agregar a la emulsión acuosa se requiera solamente en una fase inicial del proceso. Una vez la suspensión acuosa ha sido agregada a la emulsión acuosa del compuesto pesticida, se forma una suspensión acuosa del compuesto pesticida, en donde las partículas del compuesto pesticida son esencialmente cristalinicas. El tamaño de las partículas del compuesto pesticida estarán generalmente en el rango dado para la emulsión acuosa. Por lo tanto, la suspensión así obtenida (o una porción de la misma) puede usarse como suspensión para ser agregada a la emulsión acuosa durante un paso posterior del proceso de la invención. Por lo tanto es posible llevar a cabo el proceso de la presente invención como un simple proceso en lotes, pero también como un proceso semi-continuo o un proceso continuo simplemente tomando una porción de la suspensión acuosa formada cuando la suspensión acuosa es agregada a la emulsión acuosa y reciclando esta porción en la etapa b) del proceso reivindicado. Esta porción generalmente será de 0,01 a 0,3 partes en peso, en particular de 0,05 a 0,2 partes en peso, por 1 parte en peso de la suspensión acuosa formada en la etapa b). Por lo tanto, el proceso de la presente invención evita casi completamente la preparación y manipulación tediosas del material del compuesto pesticida cristalino sólido.
- 15 Como se estableció anteriormente, en la etapa b) del proceso de la presente invención produce una suspensión acuosa del compuesto pesticida, en donde las partículas del compuesto pesticida son esencialmente cristalinicas. El tamaño de partícula de las partículas del compuesto pesticida, esto es, el diámetro promedio de volumen de las partículas del compuesto pesticida cristalinicas, están generalmente en el rango de 0,5 a 10 μm , en particular en el rango de 0,8 a 8 μm y especialmente en el rango de 1 a 5 μm , según se determina por dispersión dinámica de luz.
- 20 La concentración del compuesto pesticida orgánico en la suspensión acuosa que se obtiene en la etapa b) va generalmente de 1 a 60% en peso, en particular de 5 a 50% en peso, especialmente de 10 a 40% en peso, con base en el peso total de la suspensión acuosa.
- 25 La suspensión acuosa obtenida en la etapa b) contendrá generalmente uno o más surfactantes contenidos en la emulsión acuosa y en la suspensión acuosa del compuesto pesticida que ha sido agregado a la emulsión acuosa. En general, las suspensiones acuosas obtenidas en la etapa b) del proceso contienen al menos un surfactante en cantidades de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 0,5 a 15% en peso y en particular de 1 a 10% en peso, con base en el peso total de la suspensión. Usualmente, la relación en peso del pesticida al surfactante está en el rango de 2:1 a 50:1, y particularmente de 3:1 a 20:1. Se ha encontrado ventajoso para la estabilidad de la suspensión obtenida que los surfactantes se escojan de aquellos surfactante y combinaciones de surfactantes que hayan sido mencionados como preferidos o surfactantes particulares preferidos en relación con los surfactantes contenidos en la emulsión acuosa del compuesto pesticida.
- 30 Como se estableció anteriormente, la suspensión acuosa que se obtiene en la etapa b) del proceso de acuerdo con la presente invención puede ser utilizada como tal como una formulación de concentrado de suspensión acuosa del compuesto pesticida. La suspensión acuosa que es obtenida en la etapa b) del proceso de acuerdo con la presente invención sin embargo, también puede ser usada como base para preparar una formulación estable, en particular un concentrado de suspensión acuosa, el cual contiene dicho compuesto pesticida orgánico, opcionalmente junto con uno o más aditivos de formulación adicionales y/o con uno o más compuestos pesticidas orgánicos o inorgánicos adicionales.
- 35 El término "concentrado de suspensión acuosa", tal como se utiliza aquí, incluye cualquier formulación pesticida, en donde el compuesto pesticida está presente en la forma de partículas que han sido suspendidas en una fase acuosa. La fase acuosa puede ser agua o una mezcla de agua que contiene hasta 20% en volumen, con base en el volumen total de la fase acuosa, de un solvente miscible en agua, por ejemplo, el agente anticongelante como se describe aquí. La fase acuosa también puede contener, disuelto en la misma, uno o más surfactantes y/o uno o más compuestos pesticidas solubles en agua disueltos los cuales no cuentan en la fase acuosa. En particular, el término "concentrado en suspensión acuosa", tal como se utiliza aquí, incluye concentrados en suspensión acuosa para aplicaciones en campo, los cuales son denominados también como formulaciones SC, así como formulaciones de concentrado en suspensión acuosa para el tratamiento de semillas, los cuales también son denominados como formulaciones FS.
- 40 El uno o más aditivos de formulación adicionales pueden ser agregados simplemente a la suspensión acuosa obtenida en la etapa b), usando preferiblemente un dispositivo de mezcla tal como un agitador o un mezclador estático con el fin de alcanzar una distribución homogénea del aditivo de formulación en la formulación final. El aditivo de formulación puede ser agregado como tal o en la forma de una suspensión o solución acuosa.
- 45 Principalmente puede agregarse cualquier aditivo de formulación habitual. Los aditivos de formulación habituales podrían depender del ingrediente activo de una manera conocida e incluyen, por ejemplo, agentes anticongelantes, agentes modificadores de la viscosidad (agentes espesantes o modificadores de la reología), antiespumantes (también denominados desespumantes o agentes desespumantes), bactericidas, agentes colorantes tales como tintes o pigmentos, y aglomerantes. Tales aditivos pueden ser incorporados en el concentrado en suspensión
- 50
- 55

acuosa bien sea antes o después de la etapa b) después de que el proceso de preparación descrito aquí haya sido llevado a cabo. Preferiblemente, la mayoría o todos estos aditivos se agregan después de la etapa b) después de que el proceso de preparación descrito aquí haya sido llevado a cabo. La cantidad de aditivos, diferentes de agentes anticongelantes, generalmente no excederán 10% en peso, en particular 5% en peso del peso total de la composición.

Agentes anticongelantes adecuados incluyen mono- y polioles, en particular C₁-C₄ alcanoles y alcoholes C₂-C₄ polihídricos. Ejemplos de alcanoles C₁-C₄ incluyen, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol e isopropanol. Ejemplos para alcoholes C₂-C₄ polihídricos incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol y 1,4-butanodiol. Agentes anticongelantes preferidos son seleccionados del grupo de alcoholes polihídricos C₂-C₄ y más preferiblemente de etilenglicol y 1,3-propanodiol. La concentración de agentes anticongelantes en los concentrados en suspensión final generalmente no excederán 20% en peso, con base en el peso total del concentrado en suspensión final y preferiblemente está en el rango de 0,1 a 20% en peso, en particular de 0,5 a 10% en peso y especialmente de 1 a 5% en peso, con base en el peso total del concentrado en suspensión final.

Espesantes adecuados son compuestos que afectan el comportamiento de fluidez del concentrado en suspensión y puede ayudar en la estabilización del concentrado en suspensión contra la formación de tortas. Puede hacerse mención en relación con esto, por ejemplo, de espesantes comerciales basados en polisacáridos, tales como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (grados Klucel®), goma de xantano (disponible comercialmente como por ejemplo grados Kelzan® de Kelco o grados Rhodopol® de Rhodia), polímeros sintéticos tales como polímeros de ácido acrílico (grados Carbopol®), alcohol polivinílico (por ejemplo grados Mowiol® y Poval® de Kuraray) o polivinil pirrolidonas, ácido silícico o filosilicatos tales como montmorillonitas, atapulgitas y bentonitas los cuales pueden ser hidrofobizados (disponibles comercialmente como grados Attaclay® y grados Attaflow® de BASF SE; o como grados Veegum® y grados Van Gel® de R. T. Vanderbilt). La goma de xantano y los filosilicatos, y especialmente mezclas de ellos son espesantes preferidos. La concentración de espesantes en los concentrados en suspensión final generalmente no excederá 2% en peso, con base en el peso total del concentrado en suspensión final y preferiblemente está en el rango de 0,01 a 2% en peso, en particular de 0,02 a 1,5% en peso y especialmente de 0,1 a 1% en peso, con base en el peso total del concentrado en suspensión final.

Pueden agregarse agentes antiespumantes a los concentrados en suspensiones. Ejemplos de agentes antiespumantes adecuados incluyen, por ejemplo, emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, grados Drewplus®, Silikon® de SRE, Wacker o Rhodorsil® de Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos de organofluor y mezclas de los mismos.

Pueden agregarse bactericidas para estabilizar los concentrados en suspensión contra el ataque por microorganismos. Bactericidas adecuados están basados, por ejemplo, en isotiazolonas tal como los compuestos comercializados bajo las marcas comerciales Mergal® K10, grados Proxel® de Avecia (o Arch) o grados Acticide® tales como Acticide® MBS o Acticide® RS de Thor Chemie y grados Kathon® tales como Kathon® MK de Rohm & Haas.

Las composiciones de la invención pueden comprender opcionalmente también agentes colorantes tales como pigmentos o colorantes, en particular, si la composición está prevista para propósitos de tratamiento de semillas. Pigmentos o colorantes adecuados para formulaciones para el tratamiento de semillas son pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo 48:2, pigmento rojo 48:1, pigmento rojo 57:1, pigmento rojo 53:1, pigmento anaranjado 43, pigmento anaranjado 34, pigmento anaranjado 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento marrón 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10, rojo básico 108.

Además, las suspensiones acuosas obtenidas por el proceso de acuerdo con la invención pueden ser formuladas con aglomerantes convencionales, por ejemplo dispersiones poliméricas acuosas, resinas solubles en agua, por ejemplo resinas alquido solubles en agua o ceras, en particular, si la composición está prevista para propósitos de tratamiento de semillas.

Adicionalmente, las suspensiones acuosas obtenidas por el proceso de acuerdo con la invención pueden ser formuladas con compuestos pesticidas adicionales. La naturaleza del compuesto pesticida adicional dependerá naturalmente del compuesto pesticida contenido en la suspensión acuosa obtenida en la etapa b). De la misma forma, la concentración del compuesto pesticida adicional y la relación en peso del primer compuesto pesticida que estaba contenido en la suspensión acuosa obtenida en la etapa b) y el compuesto pesticida adicional dependerá en una manera conocida del tipo del primero y segundo compuesto pesticidas.

El compuesto pesticida puede ser cualquier compuesto pesticida orgánico o inorgánico, el cual es adecuado como copesticida para el compuesto pesticida el cual está contenido en la suspensión acuosa obtenida en la etapa b). El compuesto pesticida adicional puede ser soluble en agua o puede tener solubilidad limitada en agua como se definió

aquí, prefiriéndose esta última.

5 El compuesto pesticida adicional puede ser agregado como un material sólido, por ejemplo como un polvo. En este caso, la mezcla obtenida estará sometida en general a una etapa posterior de trituración adicional de la mezcla así obtenida. La trituración se logra preferiblemente aplicando corte a la mezcla de la suspensión acuosa y del
 10 compuesto pesticida adicional. Dispositivos adecuados para aplicar fuerzas de corte incluyen cualquier dispositivo de alto corte mencionado anteriormente, por ejemplo, mezcladores de alto corte, tal como aparatos Ultra-Turrax y disolventes, mezcladores estáticos, por ejemplo sistemas que tienen boquillas de mezcla, molinos de bolas, molinos vibratorios, molinos de bolas con agitación, molinos coloidales, molinos de cono, molinos de circulación (molinos de bolas con agitador con un sistema de trituración con vástagos), molinos de disco, molinos de cámara anular, molinos de cono doble, dispersadores u homogenizadores dentados y otros homogenizadores. La trituración se lleva a cabo a una temperatura, en donde el primero y segundo pesticida orgánicos permanecen en la forma de partículas sólidas. Preferiblemente la trituración se lleva a cabo a una temperatura de al menos 10 K por debajo del punto de fusión (el más bajo) de cualquier compuesto pesticida presente.

15 El compuesto pesticida adicional también puede ser agregado como un líquido, por ejemplo como una solución o suspensión acuosa. En este caso no será necesario pero sí posible someter la mezcla obtenida a una etapa de trituración adicional. En general, la adición del líquido que contiene el al menos un compuesto pesticida llevado a cabo utilizando un dispositivo de mezcla, tal como un agitador o un mezclador estático con el fin de alcanzar la distribución homogénea de la composición líquida contiene el al menos un compuesto pesticida adicional en la formulación final. El líquido que contiene el compuesto pesticida adicional puede contener uno o más surfactantes
 20 y/o aditivos de formulación.

También pueden agregarse aditivos de formulación adicionales durante o después de la adición del compuesto pesticida adicional.

25 La concentración total de cualquier compuesto pesticida orgánico en el concentrado de la formulación de la suspensión acuosa va generalmente de 1 a 60% en peso, en particular de 5 a 55% en peso, especialmente de 10 a 50% en peso, con base en el peso total de la suspensión acuosa. La cantidad relativa del primer compuesto pesticida (cristalino) y el al menos un compuesto pesticida adicional va generalmente de 20:1 a 1:20 y en particular de 10:1 a 1:10 (relación en peso).

30 La formulación así obtenida tiene la forma de una suspensión acuosa (esto es, en la forma de un concentrado en suspensión acuosa), el cual contiene el primer compuesto pesticida en la forma de partículas suspendidas que son esencialmente cristalinas y al menos un compuesto pesticida adicional, el cual puede estar presente en la forma de partículas sólidas o en forma disuelta, dependiendo de la solubilidad del al menos un compuesto pesticida adicional en agua. El tamaño de partícula de las partículas de compuesto pesticida, esto es, el diámetro promedio de volumen de cualesquier partícula de compuesto sólidos, generalmente está en el rango de 0,5 a 10 µm, en particular en el rango de 0,8 a 8 µm y especialmente en el rango de 1 a 5 µm, según se determina por dispersión dinámica de luz.

35 Como se mencionó anteriormente, el compuesto pesticida adicional puede ser seleccionado de cualquier compuesto pesticida que sea conocido como adecuado para coformulación con el primer compuesto pesticida. El compuesto pesticida adicional se seleccionará generalmente de compuestos pesticidas orgánicos, en particular del grupo de compuestos fungicidas orgánicos, compuestos insecticidas orgánicos y compuestos herbicidas orgánicos.

Pesticidas adicionales adecuados para propósito de la invención incluyen pero no se limitan a:

40 fungicidas orgánicos, en particular: fungicidas azol tales como metconazol, epoxiconazol, triticonazol, fluquinconazol, protioconazol, difenoconazol o ciproconazol; fungicidas amida tales como carboxina, oxicarboxina, ciazofamida, boscalida, isopirazam, bixafeno, penflufeno, pentiopirad, sedaxano, isotianilo, N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida (nombre común: fluxapiraxad), N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida u otros fungicidas tales como ditianona, pirimetanilo, metiram, mancozeb,
 45 captano, folpet, clorotalonilo o tiofanat-metilo, insecticidas, en particular insecticidas de fenilpirazol tales como fipronilo o cloroantraniliprol, insecticidas piretroides tales como on-cipermetrina, neonicotinoides tales como clotianidina, tiametoxam o imidacloprida, insecticidas adicionales tales como abamectina, teflubenzurona o melafumizona y herbicidas tales como glifosato, glufosinato, imazomox, imazapir, imazapic, imazetapir o dicamba, e inhibidores de crecimiento o retardantes de crecimiento tales como mepiquat o cloromequat; y, cuando sea posible,
 50 las sales de los compuestos antes mencionados.

55 Si la piraclostrobina es el primer compuesto pesticida, compuestos pesticidas adecuados que pueden ser coformulados con piraclostrobina incluyen, por ejemplo, fungicidas orgánicos, en particular: fungicidas azol tales como metconazol, epoxiconazol, triticonazol, fluquinconazol, protioconazol, difenoconazol o ciproconazol; fungicidas amida tales como carboxina, oxicarboxina, ciazofamida, boscalida, isopirazam, bixafeno, penflufeno, pentiopirad, sedaxano, isotianilo, N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida (nombre común:

fluxapiroxad), N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida u otros fungicidas tales como ditianona, pirimetanilo, metiram, mancozeb, captano, folpet, clorotalonilo o tiofanat-metilo, insecticidas, en particular insecticidas de fenilpirazol tales como fipronilo o cloroantraniliprol, insecticidas piretroides tales como on-cipermetrina, neonicotinoides tales como clotianidina, tiametoxam o imidacloprida, insecticidas adicionales tales como abamectina, teflubenzurona o melaflumizona y herbicidas tales como glifosato, glufosinato, imazomox, imazapir, imazapic, imazetapir o dicamba, e inhibidores de crecimiento o retardantes de crecimiento tales como mepiquat o cloromequat; y, cuando sea posible, las sales de los compuestos antes mencionados.

En realizaciones preferidas de la invención, el primer compuesto pesticida es piraclostrobina y el compuesto pesticida adicional es seleccionado del grupo de fungicidas de amida tal como se mencionó anteriormente, en particular del grupo consistente de penflufeno, seda-xano, pentiopirad, fluxapiroxad y N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1 H-pirazol-4-carboxamida.

En otra realización preferida de la invención, el primer compuesto pesticida es piraclostrobina y el compuesto pesticida adicional se selecciona del grupo de fungicidas de conazol como se mencionó anteriormente, en particular del grupo consistente de metconazol, epoxiconazol y mezclas de epoxiconazol con fipronilo.

En una realización particular de la invención, el primer compuesto pesticida es piraclostrobina, y el compuesto pesticida adicional es metconazol. En otra realización particular de la invención, el primer compuesto pesticida es piraclostrobina y el compuesto pesticida adicional es epoxiconazol. En aún una realización particular adicional de la invención, el primer compuesto pesticida es piraclostrobina y el compuesto pesticida adicional es boscalida. En aún una realización particular adicional de la invención, el primer compuesto pesticida es piraclostrobina y el compuesto pesticida adicional es fluxapiroxad. En aún una realización particular de la invención, el primer compuesto pesticida es piraclostrobina y el compuesto pesticida adicional es una mezcla de fipronilo y epoxiconazol. En aún una realización particular adicional de la invención, el primer compuesto pesticida es piraclostrobina y el compuesto pesticida adicional es ditianona. En aún una realización particular adicional de la invención, el primer compuesto pesticida es piraclostrobina y el compuesto pesticida adicional es clorotalonilo.

Los concentrados en suspensión acuosa obtenidos por el proceso de acuerdo con la invención son formulaciones física y químicamente estables, las cuales pueden ser almacenadas por semanas o meses o incluso años a temperaturas ambiente o elevadas o a temperaturas variables sin formación de cantidades notables de materiales gruesos o formación de tortas. Los concentrados en suspensión son estables en dilución, incluso después de un almacenamiento prolongado, esto es, por dilución con agua ellos no muestran separación notable de ingrediente activo o formación de natas. Sin estar limitados por una teoría se cree que la estabilidad de los concentrados en suspensión acuosa obtenidas por el proceso de acuerdo con la invención puede ser adscrita a una forma más regular de las partículas del compuesto pesticida cristalino en contraste con las partículas del compuesto pesticida en concentrados en suspensión acuosa obtenidos por procedimientos estándar incluyendo la trituración de material cristalino.

Los concentrados en suspensión acuosa obtenidos por el proceso de acuerdo con la invención pueden ser obtenidos en cualquier campo, en el cual se usen otras formulaciones de los compuestos pesticidas respectivos. Por ejemplo, si el compuesto pesticida contenido en el concentrado en suspensión acuosa es piraclostrobina, el concentrado en suspensión puede ser utilizado para combatir una multitud de hongos nocivos en diversas plantas cultivadas, tales como trigo, centeno, cebada, tritical, avena, arroz, maíz, césped, plátanos, algodón, soja, café, caña de azúcar, viñas, frutos sin plantas ornamentales, y vegetales, tales como cucumbrillos, judías, tomates, patatas y cucúrbitas, y sobre semillas de estas plantas. Desde luego es posible usar los concentrados en suspensión acuosa obtenidos por el proceso de acuerdo con la invención como un patrón de mezcla en tanque con otras formulaciones. Por ejemplo, si el compuesto pesticida contenido en el concentrado en suspensión acuosa es piraclostrobina, el concentrado en suspensión puede ser aplicado con un gran número de diferentes formulaciones de compuestos pesticidas mencionados en WO 2006/136357 o con uno o más de los pesticidas adicionales mencionados anteriormente.

Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente la presente invención.

Materiales

Surfactante 1: poli(etilenglicol bloque propilenglicol bloque) butiléter que tiene un valor HLB de 17 (Atlox® G5000 de Uniqema).

Surfactante 2: sal de sodio de un condensado de naftaleno formaldehído (Mon/vet® D425, Akzo Nobel)

Surfactante 3: polímero de peine de metacrilato de metilo, ácido metacrílico y (metoxi-polietilen-glicol)metacrilato, solución al 33% en mezcla 1:1 de propilenglicol/agua (comercialmente disponible, por ejemplo, como Atlox® 4913 de Uniqema).

Surfactante 4: poli(etilenglicol bloque propilenglicol bloque polietilenglicol) (Pluronic PE 10500)

Surfactante 5: sal de sodio de un condensado de ácido fenolsulfónico urea formaldehído (Wettol D1, BASF SE)

Surfactante 6: sal de amonio del semisulfato de un triestirilfenol etoxilado (Soprofor 4D384)

Espesante 1: goma de xantano, Kelzan® S (Kelco).

5 Espesante 2: suspensión líquida de atapulgita (21% en peso: Attaflow® FL de BASF SE).

Espesante 3: solución acuosa al 1% en peso de goma de xantano (Rhodopol® 23) en agua que contiene 2% en peso de propilenglicol y 0,5% en peso de bactericida

Desespumante: Drewplus® L768 (Ashland)

Analítica:

10 El tamaño de partícula de las emulsiones y suspensiones acuosas fue determinado sobre diluciones apropiadas por dispersión de luz con láser utilizando un Malvern Mastersizer 2000. Las distribuciones de tamaño de partícula se calculan mediante interpretación del patrón de dispersión de la muestra utilizando el modelo de Fraunhofer.

15 Los difractogramas en polvo por rayos X fueron tomados después de la desformulación del ingrediente activo a partir de la suspensión utilizando un difractómetro D-5000 de Siemens en geometría de reflexión en el diámetro de $2\theta = 4^\circ - 35^\circ$ con incrementos de $0,02^\circ$ utilizando radiación de Cu-K α a 25°C. Los valores 2θ encontrados fueron utilizados para calcular el espaciado interplanar establecido d.

20 Los puntos de fusión y calores de fusión fueron determinados por DSC utilizando un Simultaneous Thermal Analyzer STA 449 C Jupiter de NETZSCH con una tasa de calentamiento de 5 K/min en el rango de -5° a $+80^\circ\text{C}$. La cantidad de muestra fue de 5 a 10 mg. La integración del pico de fusión provee tanto el calor de fusión de la mezcla (joules/gramo), y el punto de inflexión en el cual la muestra comienza a fundir, denominado la aparición de fusión.

Un microscopio de polarización convencional equipado con una platina caliente fue utilizado para observar la cristalinidad del material del compuesto pesticida.

25 Los ingredientes activos se determinan por HPLC en fase reversa utilizando una columna L-Column ODS® (150 x 4,6 mm, $df = 5$ micrones) con calibración estándar interna relación de área de pico. Se separó un volumen de inyección de aproximadamente 2 μl utilizando una longitud de onda de aproximadamente 280 nm a una temperatura de columna de 55°C. La fase móvil es un gradiente que consiste de acetonitrilo, metil-t-butílico, agua, alcohol isopropílico, metanol y ácido fosfórico.

Sinéresis:

30 Con el tiempo, un concentrado en suspensión puede sufrir separación de fases creando una capa transparente de fase continua en la parte superior, soportada por una capa lechosa de fase dispersa. Este proceso se denomina sinéresis: una expulsión de la fase continua líquida en un concentrado en suspensión por almacenamiento. El material separado (%) es una medida de la sinéresis (%).

35 Este es el volumen del líquido en sinéresis (líquido claro sobre la parte superior) dividido por el volumen de la muestra total expresado como porcentaje. Las muestras con valores de sinéresis de 10% o menos se consideran aceptables. Muestras con valores de sinéresis de menos de 1% muestran una separación mínima y se consideran excelentes.

Prueba preliminar para mezcla del ingrediente activo que inhibe cristalización

40 Un concentrado en suspensión convencional de piraclostrobina (véase por ejemplo, el ejemplo de referencia 1 descrito más adelante) fue fundido en una lámina de microscopio a una temperatura de 70°C y se dejó regresar a 25°C. Esto creó una película de piraclostrobina amorfa sólida. Se asperjaron cristales de siembra de modificación I y modificación IV sobre la capa amorfa y los cristales fueron observados en intervalos de 15 minutos. Pudo verse que los cristales crecieron durante un periodo de más de 4 horas teniendo los cristales en crecimiento la forma de los cristales de semilla iniciales. Esto demuestra que la estructura cristalina final (para la piraclostrobina) es establecida por el tipo de cristal semilla.

Procedimiento de preparación:

Preparación de concentrados de suspensión de acuerdo con procesos de trituración en húmedo estándar (Ejemplos de referencia)

Ejemplo de referencia 1

- 5 En 55 gramos de agua, se disolvieron y luego se mezclaron hasta homogeneidad 3 gramos de surfactante 2 y 2 gramos de surfactante 1. Luego se agregaron 40 gramos de piraclostrobina cristalina y se dispersaron utilizando un mezclador de alto corte. La pasta al 40% se pasó través de un molino de bolas Eiger Mini 50 utilizando bolas de 0,8 mm con una carga de bolas de 90% hasta que se alcanzó un tamaño de partícula de aproximadamente 2,0 µm.

Ejemplo de referencia 2

- 10 En 40 kg de agua, se disolvieron y luego mezclaron hasta homogeneidad 10 kg de propilenglicol y 5 kg de surfactante 2. Luego se agregaron 45 kg de piraclostrobina cristalina y se dispersó utilizando un mezclador de alto corte. La pasta al 45% fue pasada a través de un molino de bolas Draiss de 5 litros utilizando bolas de 1,0 mm con una carga de bolas de 70% hasta que se alcanzó un tamaño de partícula de 2,0 µm.

Ejemplo de referencia 3

- 15 En 55 gramos de agua, se disolvieron y luego se mezclaron hasta homogeneidad 7 gramos de etilenglicol, 5 gramos de surfactante 2 y 3 gramos de surfactante 4. Luego se agregaron 30 gramos de piraclostrobina cristalina y se dispersaron utilizando un mezclador de alto corte. La pasta al 30% fue pasada través de un molino a bolas Dynomill usando bolas de 0,8 mm con una carga de bolas de 80% hasta que se alcanzó un tamaño de partícula de 2,0 µm.

Ejemplo de referencia 4

- 20 En 16,4 gramos de agua, se disolvieron y luego mezclaron hasta homogeneidad 1,1 gramos de surfactante 3 y 1,1 gramos de surfactante 1. Luego se agregaron 10,0 gramos de piraclostrobina cristalina de la modificación IV y la pasta fue molida en un molino de medios Eiger utilizando una carga de 80% de bolas de vidrio de 1 mm hasta que se alcanzó un tamaño final de partícula de 1 µm. Esto produce una suspensión acuosa en la cual está presenta la piraclostrobina y su modificación cristalina IV.
- 25 El proceso fue repetido a escala mayor y la suspensión así obtenida fue diluida a 21 - 25% en peso de concentración de ingrediente activo con otros aditivos de formulación adicionales agregados para producir el concentrado en suspensión final mostrado en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 5

- 30 En 16,4 gramos de agua se disolvieron y luego mezclaron hasta homogeneidad 1,1 gramos de surfactante 2 y 1,1 gramos de surfactante 1. Luego se agregaron 10,0 gramos de piraclostrobina cristalina de la modificación IV y la pasta fue molida en un molino de medios Eiger usando una carga de 80% de bolas de vidrio de 1 mm hasta que se alcanzó un tamaño final de partícula de 1 µm. Esto produce una suspensión acuosa donde la piraclostrobina está presente como su modificación cristalina IV.
- 35 El proceso fue repetido a escala mayor y la suspensión así obtenida fue diluida hasta 21 - 25% de concentración de ingrediente activo en peso con los aditivos de formulación adicionales agregados para producir el concentrado en suspensión final mostrado en la Tabla 2.

Preparación de concentrados en suspensión de acuerdo con el proceso de la invención

Ejemplo 1:

- 40 En 97,9 gramos de agua, se disolvieron y luego mezclaron hasta homogeneidad 6,3 gramos de surfactante 1 y 6,3 gramos de surfactante 3. Luego se agregaron 60,6 gramos de piraclostrobina fundida y la mezcla fue bombeada a través de un molino coloidal, hasta que se formó una emulsión de piraclostrobina de aproximadamente 3 µm. La microscopía de la emulsión directa después de la formulación y después de 24 horas reveló que la piraclostrobina contenida en la emulsión era completamente amorfa y permanecía amorfa durante al menos 24 horas.
- 45 A esta emulsión, se agregaron 28,6 gramos de suspensión acuosa del ejemplo de referencia 4 y se mezclaron en un contenedor de vidrio. Después de 15 segundos, una muestra microscópica indicó cristalización completa. La

determinación del calor de fusión por medición en DSC implicó que el material cristalino era la modificación IV de la piraclostrobina. El P-XRD de la piraclostrobina desformulada confirmó que el material cristalino era esencialmente la modificación IV de la piraclostrobina.

Ejemplo 2:

5 En 97,9 gramos de agua, se disolvieron y luego mezclaron hasta homogeneidad 6,3 gramos de surfactante 1 y 6,3
gramos de surfactante 3. Luego se agregaron 60,6 gramos de piraclostrobina fundida y la mezcla fue bombeada a
10 través de un molino coloidal, hasta que se formó una emulsión de piraclostrobina de aproximadamente 3 micrones.
La microscopía de la emulsión directa después de la formulación y después de 24 horas reveló que la
piraclostrobina contenida en la emulsión era completamente amorfa y permaneció amorfa durante al menos 24
horas.

A esta emulsión se agregaron 28,6 gramos de la suspensión acuosa del ejemplo de referencia 4 y se dejó que la
mezcla pasara de manera continua a través del molino coloidal. Después de 15 segundos, una muestra
15 microscópica indicó cristalización completa. La determinación del calor de fusión por medición de DSC implicó que el
material cristalino era la modificación IV de la piraclostrobina. El P-XRD de la piraclostrobina desformulada confirmó
que el material cristalino era esencialmente la modificación IV de piraclostrobina. La suspensión así obtenida fue
diluida a 21 - 25% en peso de concentración de ingrediente activo, con otros aditivos de formulación adicionales
agregados para producir el concentrado en suspensión final mostrado en la Tabla 2.

Ejemplo 3:

20 El ejemplo 3 fue llevado a cabo por el método descrito para el ejemplo 2 con las siguientes enmiendas. La
suspensión del ejemplo de referencia 5 fue utilizada en lugar de la suspensión del ejemplo de referencia 4 y el
surfactante 3 fue reemplazado por la misma cantidad de surfactante 2. La suspensión así obtenida fue diluida a 21 -
25% en peso de concentración de ingrediente activo, con los aditivos de formulación adicionales agregados para
producir el concentrado en suspensión final mostrado en la Tabla 2.

Tabla 2

Base de Molienda	Ejemplo de ref. 4	Ejemplo 2	Ejemplo de ref. 5	Ejemplo 3
Piraclostrobina	21,0%	25,0%	21,0%	23,0%
Surfactante 1	3,8%	3,8%	3,8%	3,8%
Surfactante 2	0,0%	0,0%	3,8%	3,8%
Surfactante 3	3,8%	3,8%	0,0%	0,0%
Propilen glicol	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%
Espesante 1	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Espesante 2	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%
Desespumante	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Agua	hasta 100 %	hasta 100 %	hasta 100 %	hasta 100 %
se dan todas las cantidades en % en peso .				

25

Las formulaciones se almacenaron durante 4 semanas a 40°C y 50°C, respectivamente. Después de ese tiempo, las
formulaciones fueron analizadas con respecto al calor de fusión, aparición de la fusión, contenido de ingrediente
activo y tamaño de partícula y se compararon con el valor inicial. Los resultados se presentan en las siguientes
tablas 3 a 6:

30

ES 2 439 284 T3

Tabla 3: Formulación de acuerdo con el ejemplo de referencia 4

	inicial	4 semanas a 40°C	4 semanas a 50°C
Contenido de Al [%] ¹⁾	21,0	21,0	21,0
Aparición de fusión [°C]	53,0	54,0	54,8
Calor de fusión [J/g]	76,7	76,7	76,2
Sinéresis [%]	0	~0,01	~0,01
D ₅₀ [mm]	1,70	2,10	2,89
1) Concentración de ingrediente activo en % en peso			

Tabla 4: Formulación de acuerdo con el Ejemplo 2

	inicial	4 semanas a 40°C	4 semanas a 50°C
Contenido de Al [%] ¹⁾	25,1	25,2	25,2
Aparición de fusión [°C]	52,8	52,8	53,0
Calor de fusión [J/g]	76,1	75,3	75,9
Sinéresis [%]	0	0,01	~0,01
D ₅₀ [mm]	2,61	2,50	2,73

5

Tabla 5: Formulación de acuerdo con el ejemplo de referencia 5

	inicial	4 semanas a 40°C	4 semanas a 50°C
Contenido de Al [%] ¹⁾	20,9	20,7	21,0
Aparición de fusión [°C]	52,0	52,4	54,9
Calor de fusión [J/g]	75,3	75,9	77,0
Sinéresis [%]	0	10	10
D ₅₀ [mm]	1,41	1,75	2,54

Tabla 6: Formulación de acuerdo con el Ejemplo 3

	inicial	4 semanas a 40°C	4 semanas a 50°C
Contenido de Al [%] ¹⁾	23,2	23,0	23,2
Aparición de fusión [°C]	51,1	51,9	54,8
Calor de fusión [J/g]	71,0	71,4	71,0
Sinéresis [%]	0	10	10
D ₅₀ [mm]	1,66	2,19	2,64

5 Los resultados resumidos en las Tablas 3 a 6 muestran que las formulaciones obtenidas por el proceso de la presente invención son de estabilidad similar a los concentrados en suspensión preparados por procesos convencionales.

Ejemplo 4: Preparación de un concentrado en suspensión acuosa que contiene piraclostrobina y metconazol

10 (a) En 21,2 gramos de agua, se disolvieron y luego mezclaron hasta homogeneidad 2,2 gramos de surfactante 3 y 2,2 gramos de surfactante 1. Luego se agregaron 13,8 gramos de piraclostrobina cristalina de modificación IV y la pasta se molió en un molino de bolas utilizando carga de 80% de bolas de vidrio de 1 mm hasta que se alcanzó un tamaño de partícula final de 1,5 µm (diámetro promedio de volumen). La suspensión fue filtrada utilizando un tamiz de malla 100 para eliminar material o triturado y las perlas rotas. Esto produjo una suspensión acuosa al 35% en peso en donde la piraclostrobina estaba presente como su modificación cristalina IV.

15 (b) En 191 gramos de agua, se disolvieron y luego mezclaron hasta homogeneidad 19,6 gramos de surfactante 3 y 19,6 gramos de surfactante 1. Se agregaron 0,4 g de desespumante y la mezcla se calentó a 65 - 75°C. A esta solución se agregaron 124 g de piraclostrobina fundida (70 a 85°C) y la mezcla fue bombeada a través de un molino coloidal hasta que se formó una emulsión de piraclostrobina de menos de 10 micrones. La emulsión se enfrió a 35 - 40°C mientras continuaba pasando la mezcla a través del molino coloidal. A esta emulsión, se agregaron 39,4 gramos de la suspensión acuosa de la etapa (a) a 23 hasta 40°C y la mezcla se dejó continuar a través del molino coloidal durante 15 minutos. La suspensión así obtenida fue filtrada utilizando una tamiz de malla 100 para remover el material grande.

25 Una muestra microscópica de la suspensión indicó una cristalización completa. La determinación del calor de fusión por medición DSC implicó que el material cristalino era la modificación IV de la piraclostrobina. El P-XRD de la piraclostrobina desformulada confirmó que el material cristalino era esencialmente la modificación IV de piraclostrobina. La suspensión así obtenida contenía 35% en peso de piraclostrobina y el diámetro promedio de volumen de las partículas de piraclostrobina fue menor de 2,3 µm.

30 (c) En 80 gramos de agua, se disolvieron y luego mezclaron hasta homogeneidad 8,2 gramos de surfactante 3 y 8,2 gramos de surfactante 1. Se agregaron 0,15 g de desespumante. Luego se agregaron 51,9 gramos de metconazol con agitación y la pasta fue molida en un molino de bolas utilizando una carga de 80% de bolas de vidrio de 1 mm hasta que se alcanzó un tamaño de partícula final de 1,5 µm (diámetro promedio de volumen). La suspensión fue filtrada utilizando un tamiz de malla 100 para eliminar el material no molido y las bolas rotas. Esto produce una suspensión acuosa al 35% en peso de metconazol.

35 (d) A 217 g de agua se agregaron y agitaron hasta homogeneidad 15 g del espesante líquido 2 se agregaron 0,5 g de desespumante y 31 g de propilenglicol. Luego se agregaron 200 g de espesante 3 (solución al 1%). Luego se agregaron 390 g de la suspensión de piraclostrobina acuosa obtenida en la etapa (b) y 146,9 g de la suspensión de metconazol acuosa obtenida en la etapa (c) con agitación y se continuó con la agitación hasta que la mezcla fue homogénea. La suspensión así obtenida fue filtrada utilizando un tamiz de malla 100 para eliminar material grande.

40 La formulación obtenida contenía 13,6% en peso de piraclostrobina y 5,1% en peso de metconazol. La viscosidad de la formulación fue de 500 a 1000 cps, determinada de acuerdo con STM-35,0 a 20°C con aspa 2#. El diámetro promedio de volumen de las partículas fue menos de 2 µm. La formulación permaneció estable durante más de 3 meses a 54°C con un ligero incremento del tamaño de partícula. La formulación permaneció estable por más de 3 meses a -10°C sin desmezclarse.

Ejemplo 5: Preparación de un concentrado de suspensión acuosa que contiene piraclostrobina y epoxiconazol

5 (a) A 41,4 gramos de agua, se agregaron y luego mezclaron hasta homogeneidad 4,1 gramos de surfactante 4, 2,8 gramos de surfactante 5 y 0,1 g de antiespumante. Luego se agregaron 37,2 gramos de piraclostrobina cristalina de la modificación IV y la pasta fue molida en un molino de bolas utilizando una carga de 80% de bolas de vidrio de 1 mm hasta que se alcanzó un tamaño final de partícula de 1,5 μm (diámetro promedio de volumen). La suspensión fue filtrada utilizando un tamiz de malla 100 para eliminar material no molido y bolas rotas. Esto produce una suspensión acuosa 40% en peso en donde la piraclostrobina está presente en su modificación cristalina IV.

10 (b) A 248 gramos de agua, se agregaron y luego mezclaron hasta homogeneidad 23,5 gramos de surfactante 4, 16,0 gramos de surfactante 5 y 1,1 g de desespumante y la mezcla fue calentada a 65 - 70°C. A esta solución se agregaron 195,8 g de la piraclostrobina fundida (70 a 85°C) y la mezcla se bombeó a través de un molino coloidal, hasta que se formó una emulsión de piraclostrobina de menos de 10 micrones. La emulsión fue enfriada a 40°C mientras se continuaba pasando la mezcla a través del molino coloidal. A esta emulsión se agregaron 85,6 gramos de la suspensión acuosa de la etapa (a) a 40°C y la mezcla se dejó continuar a través del molino coloidal durante 15 minutos. La suspensión así obtenida fue filtrada utilizando un tamiz de malla 100 para eliminar material grande. La suspensión así obtenida contenía 40% en peso de piraclostrobina y el diámetro promedio de volumen de las partículas de piraclostrobina era menor de 2,3 μm .

20 (c) A 570,2 g de la suspensión de piraclostrobina acuosa obtenida en la etapa (b), se agregaron 144 g de epoxiconazol y 130,5 g de agua con agitación y la mezcla se paso a través de un molino coloidal durante 15 minutos a 25°C. Luego la mezcla fue pasada dos veces a través de un molino de bolas utilizando una carga de 80% de bolas de 0,6 - 0,8 mm hasta que se alcanzó un tamaño final de partícula de 2 μm (diámetro promedio de volumen). A esta suspensión se agregaron 3,4 g de desespumante, 67,6 g de propilenglicol 0,22 g de espesante, 0,18 g de bactericida (Acticide MBS) y 80,3 g de agua y la mezcla se agitó hasta homogeneidad.

25 La formulación obtenida contenía 22,8% en peso de piraclostrobina y 14,4% en peso de epoxiconazol. La viscosidad de la formulación fue de 500 a 1000 cps, determinada de acuerdo con STM-35,0 a 20°C con aspa 2#. El diámetro promedio de volumen de las partículas fue menor de 2 μm .

Ejemplo 6: Preparación de un concentrado de suspensión acuosa que contiene piraclostrobina y fluxapiroxad

Se agregaron los siguientes ingredientes a un recipiente adecuado con agitación en el siguiente orden:

1. 59,0 g propilenglicol
2. 18,0 g surfactante 2
3. 18,0 g surfactante 5
4. 50,0 g solución acuosa al 18% p/p de surfactante 4
5. 410,5 g agua desmineralizada

30 La mezcla fue calentada a 70°C. Luego se agregaron 160,3 g de piraclostrobina fundida (cerca de 75°C) (con base en pureza del 100%) bajo mezcla con alto corte (10000 a 15000 rpm) durante aproximadamente 20 minutos. Subsecuentemente la emulsión formada fue enfriada hasta 40°C mientras que se continuaba con el mezclador de alto corte. Cuando la temperatura de la mezcla alcanzó 40°C, la emulsión fue sembrada inmediatamente con aproximadamente 116 g (10% p/p de la formulación total) de la formulación final de un tratamiento previo que contiene piraclostrobina y fluxapiroxad y que tenía la composición global dada más adelante. Al cabo de unos pocos minutos comenzó la cristalización y se continuó el enfriamiento con mezclado de alto corte hasta que se alcanzó una temperatura de 20°C. La cristalización fue monitoreada por microscopía. Después de 30 minutos se alcanzó una distribución de tamaño de partículas de $D_{50} < 2 \mu\text{m}$ y $D_{90} < 20 \mu\text{m}$. Luego se agregaron 299,7 g de fluxapiroxad grado técnico (con base en 100% de pureza) y la mezcla se continuó durante 30 minutos adicionales.

40 Subsecuentemente la suspensión fue pasada a través de un molino de bolas adecuado, utilizando bolas de vidrio de diámetro de 0,75 a 1 mm. La molienda terminó cuando se alcanzó la distribución de tamaño de partícula especificada.

Finalmente se agregaron 2,5 g goma de xantano disuelta en 20 g agua y 4 g de propilenglicol con agitación hasta que la goma de xantano se dispersó homogéneamente. Luego se agregaron 2 g de Acticide MBS y 5 g de Silicon

SER (desespumante). Se continuó la agitación durante 5 minutos adicionales.

La formulación resultante tiene la siguiente composición:

Composición final:

Fluxaproxad	167 g/l
Piraclostrobina	333 g/l
1,2-propilenglicol	70 g/l
Acticide MBS	2 g/l
Surfactante 2	20 g/l
Surfactante 4	10 g/l
Surfactante 5	20 g/l
desespumante	5 g/l
Agua desmineralizada	ad 1 l

Ejemplo 7: Preparación de un concentrado de suspensión acuosa que contiene piraclostrobina

- 5 (a) En un recipiente de reacción que contiene 60 gramos de agua, se agregaron 10,5 gramos de surfactante 3, 3,7 gramos de surfactante 6, 0,6 g de antiespumante y 35,6 g de glicerina con agitación y la mezcla se agitó hasta homogeneidad. Luego se agregaron 60 gramos de piraclostrobina cristalina de la modificación IV y la pasta se molió en un molino de bolas utilizando una carga de 80% de bolas de vidrio de 1 mm hasta que se alcanzó un tamaño final de partícula de 1,5 μm (diámetro promedio de volumen). La suspensión fue filtrada utilizando un tamiz de malla 100
- 10 para eliminar material no molido y bolas rotas. Por lo tanto se obtuvo una suspensión acuosa de 35% en peso, en donde la piraclostrobina estaba presente como su modificación cristalina IV.
- (b) En un recipiente de reacción que contenía 600 gramos de agua, se agregaron 70 gramos de surfactante 3, 24,6 gramos de surfactante 6 y 4 g de desespumante con agitación y la mezcla fue agitada hasta homogeneidad. Luego la mezcla fue calentada a 65 hasta 70°C. A esta solución se agregaron 402 g de piraclostrobina fundida (70 a 85°C)
- 15 y la mezcla fue bombeada a través de un molino coloidal, hasta que se formó una emulsión de piraclostrobina que tiene un tamaño de gota de menos de 10 μm . La emulsión fue enfriada a 40°C mientras continuaba pasando la mezcla a través del molino coloidal. A esta emulsión, se agregaron 110 gramos de la suspensión acuosa de la etapa (a) a 40°C y la mezcla se dejó continuar a través del molino coloidal durante 15 minutos más. La suspensión así obtenida fue filtrada utilizando un tamiz de malla 100 para eliminar material grande. La suspensión así obtenida
- 20 contenía 33% en peso de piraclostrobina y el diámetro promedio de volumen de las partículas de piraclostrobina fue menor de 2,3 μm . La suspensión permaneció estable durante varios meses sin engrosamiento.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una suspensión acuosa de un compuesto pesticida orgánico, el cual tiene una solubilidad en agua de no más de 2 g/l a 20°C y un punto de fusión de no más de 110°C y la cual es capaz de formar al menos una forma cristalina, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en la forma de partículas esencialmente cristalinas y en donde al menos 90% del compuesto pesticida, el cual está presente en la suspensión acuosa está en el estado cristalino, proceso que comprende:
- 5 a) proveer una emulsión acuosa del compuesto pesticida orgánico, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en la forma de gotas de una forma amorfa del compuesto pesticida orgánico, en donde la forma amorfa es un fundido, un fundido superenfriado o una forma amorfa sólida, y
- 10 b) adición de una suspensión acuosa de dicho compuesto pesticida orgánico, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en la forma de partículas esencialmente cristalinas, en donde al menos 90% del compuesto pesticida, el cual está presente en la suspensión acuosa, está en el estado cristalino,
- 15 en donde la adición en la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión de la forma cristalina del compuesto pesticida orgánico y donde las cantidades relativas de la suspensión acuosa, la cual se agrega en la etapa b), y la emulsión acuosa, se escoge de tal manera que el compuesto pesticida orgánico contenido en la suspensión acuosa va de 0,01 a 0,3 partes en peso, por 1 parte en peso del compuesto pesticida contenido en la emulsión acuosa.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto pesticida orgánico es seleccionado del grupo consistente de aldrin, alalcloro, azinfos-etilo, benfluralina, bensultap, benzoximato, bifentrina, binapacril, bromofos, bromopropilato, butralina, clorofoxima, clorpirifos, fluclorealina, fluroxipir, kresoxim-metilo, linurona, metazacloro, metconazol, monolinurona, nitrotal-isopropilo, pendimetalina, fosmet, picoxiestrobina, pirimicarb, picolinafeno, piraclostrobina, teflutrina, trifloxiestrobina y napropamida.
- 20 3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto pesticida orgánico es piraclostrobina, y en donde la etapa b) se agrega a una suspensión acuosa de piraclostrobina, en donde la piraclostrobina está presente esencialmente en la forma de su modificación cristalina IV.
- 25 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la adición se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 60 K por debajo del punto de fusión de la forma cristalina del compuesto pesticida orgánico.
- 30 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración del compuesto pesticida orgánico en la emulsión acuosa va de 10 a 50% en peso.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración del compuesto pesticida orgánico en la suspensión acuosa, la cual se agrega en la etapa b), va de 1 a 60% en peso.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la emulsión acuosa contiene adicionalmente al menos un surfactante polimérico aniónico o no iónico que tiene al menos un grupo poliéter.
- 35 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la emulsión acuosa contiene adicionalmente al menos un surfactante polimérico aniónico que tiene cadenas poliéter laterales.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el surfactante polimérico aniónico es un polímero que tiene un esqueleto de carbonos que portan grupos carboxilato y cadenas poliéter laterales.
- 40 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en donde la emulsión acuosa contiene adicionalmente al menos un surfactante no iónico que tiene al menos un grupo poliéter.
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la etapa a) comprende
- a.1) proveer una emulsión acuosa del compuesto pesticida orgánico a una temperatura, en donde el compuesto pesticida orgánico permanece en la forma de gotas del compuesto pesticida en el estado fundido, y
- 45 a.2) opcionalmente enfriar la emulsión acuosa del compuesto pesticida orgánico a una temperatura al menos 10 K por debajo del punto de fusión de la forma cristalina del compuesto pesticida orgánico.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la etapa a.1) incluye proveer un fundido del compuesto pesticida orgánico y emulsificar el fundido en agua a una temperatura donde el compuesto pesticida orgánico permanece en el estado fundido.
- 5 13. Un proceso para preparar una formulación pesticida acuosa en la forma de un concentrado de suspensión acuosa que contiene al menos un compuesto pesticida orgánico, el cual tiene una solubilidad en agua de no más de 2 g/l a 20°C y un punto de fusión de no más de 110°C y el cual es capaz de formar al menos una forma cristalina, proceso que comprende la preparación de una suspensión acuosa del compuesto pesticida orgánico, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en la forma de partículas esencialmente cristalinas y en donde al menos 90% del compuesto pesticida, el cual está presente en la suspensión acuosa, está en el estado cristalino, mediante
- 10 un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, proceso que comprende adicionalmente la adición de al menos un aditivo de formulación a la suspensión acuosa del compuesto pesticida orgánico.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, el cual comprende adicionalmente la adición de al menos un compuesto pesticida orgánico adicional, en donde el compuesto pesticida orgánico adicional tiene una solubilidad en agua de no más de 2 g/l a 20°C.
- 15 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el compuesto pesticida orgánico adicional se selecciona de metconazol, epoxiconazol, triticonazol, fluquinconazol, protioconazol, difenoconazol, ciproconazol, carboxina, oxicarboxina, boscalida, isopirazam, bixafeno, penflufeno, pentiopirad, sedaxano, isotianilo, N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida, ditianona, pirimetanilo, metiram, mancozeb, captan, folpet, clorotalonilo,
- 20 tiofanat-metilo, fipronilo, teflubenzurona, on-cipermetrina, clotianidina, tiametoxam, imidacloprida, abamectina, cloroantraniliprol, metaflumizona, glifosato, glufosinato, imazomox, imazapir, imazapic, imazetapir, dicamba, mepiquat y clorometquat y, cuando sea posible, las sales de los compuestos antes mencionados.
16. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, en donde el compuesto pesticida orgánico adicional se agrega en la forma de una suspensión acuosa.